

Zeitschrift für **anorganische und allgemeine** **Chemie**

Gegründet von GERHARD KRÜSS

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, F. KEHRMANN-Lausanne, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Berlin, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass. (U.S.A.), E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, V. ROTHMUND-Prag, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. STOCK-Berlin-Dahlem, A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen

herausgegeben von

G. Tammann
in Göttingen

und

Richard Lorenz
in Frankfurt a. M.

Hundertneunundsechzigster Band

Mit 96 Figuren im Text und 3 Tafeln



1

9

2

8

LEIPZIG / VERLAG VON LEOPOLD VOSS



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1—3.

Ausgegeben am 25. Januar 1928.

	Seite
G. TAMMANN und C. KRÖGER: Über die Verpuffungstemperatur und Schlagempfindlichkeit von flüssigen und festen Explosivstoffen. Mit 27 Figuren im Text. (15. November 1927.)	1
G. TAMMANN und K. BOCHOW: Über die Einwirkung von Säuren auf Metalle unter erhöhtem Druck. Mit 6 Figuren im Text. (15. November 1927.)	33
G. TAMMANN und K. BOCHOW: Vergleich der Oxydschichtdicke, bestimmt durch Anlauffarben und durch Wägung. (15. November 1927.) . .	42
L. TOKODY: Über das binäre System Mn_2SiO_4 - Ca_2SiO_4 . Mit einer Figur im Text. (28. November 1927.)	51
N. S. KURNAKOW und E. J. RODE: Chemische Konstitution der natürlichen Eisenoxydhydrate. Mit 5 Figuren im Text. (9. September 1927.) . .	57
CURT MÜCKENBERGER: Versuche zur Gewinnung von Ammoniumphosphaten aus sekundären und tertiären Calciumphosphaten. (18. November 1927.)	81
ERIK HÄGGLUND und ANDERS RINGBOM: Über die Sulfitaddition an ungesättigte Verbindungen. II. (21. November 1927.)	96
PRIYADARANJAN RAY und AKSHAY KUMAR CHATTOPADHYA: Die Einwirkung von Hexamethylentetramin auf Salzlösungen von Elementen der dritten Gruppe und ein neues Verfahren zur quantitativen Trennung des Eisens von Mangan, Zink, Nickel und Kobalt. (10. August 1927.)	99
N. S. KURNAKOW: Verbindung und Raum. Mit 6 Figuren im Text. (November 1927.)	113
J. VOIGT und J. HEUMANN: Die Herstellung schutzkolloidfreier, gleichteiliger Silberhydrosole. II. (28. November 1927.)	140
G. TAMMANN: Zur Passivitätsgrenze in Mischkristallreihen. (9. Dezember 1927.)	151
KURT SCHROETER: Über die Umwandlung des Austenits in Martensit durch flüssige Luft. Mit einer Figur im Text. (16. November 1927.)	157
W. HERZ und GEORG SCHELIGA: Über die innere Reibung von Lösungen und Gemischen. (7. Dezember 1927.)	161
W. HERZ: Verdampfungswärme und Molekelanzahl. (7. Dezember 1927.)	173
WARTAN N. LODOČNIKOW: Die einfachste Methode der Darstellung polymerer Systeme auf der Ebene. (Schluß.) Mit 20 Figuren im Text und 2 Tafeln. (17. Juli 1927.)	177
E. KORDES: Die eutektische Gefrierpunktserniedrigung in binären Gemischen. IV. Mitteilung. Die Unabhängigkeit der eutektischen Gleichungen vom Druck. Mit einer Figur im Text. (7. Dezember 1927.)	246
RUDOLF RUER: Das Atomgewicht des Kupfers. Mit 4 Figuren im Text. (5. Dezember 1927.)	251
D. BALAREW: Über neuartige Mischkristalle. VIII. Mit einer Figur im Text. (5. Dezember 1927.)	257
A. GUTBIER† und H. WEITHASE: Kolloidsynthesen mit Hilfe von Titan-(3)-chlorid. VI. Mitteilung. Über kolloides Palladium. (24. November 1927.)	264
LORENZO FERNANDES: Die Spaltung eines Absorptionsstreifens, der als dem Praseodym und Neodym gemeinsam angesehen wurde. Mit einer Tafel. (7. Dezember 1927.)	267
A. MÜLLER: Über die Mischungslücke in flüssigen Eisen-Kupferlegierungen. (20. Dezember 1927.)	272

Heft 4.

Ausgegeben am 11. Februar 1928.

	Seite
ALFONS KRAUSE: Über Ferriacetate. Mit einer Figur im Text. (29. September 1927.)	273
KIN'ICHI SOMEYA: Die Anwendung von flüssigem Amalgam in der volumetrischen Analyse. X. Mehrere neue Methoden zur Bestimmung von Vanadium, Chrom und einigen Nitrokörpern. (17. November 1927.)	293
BERNWARD GARRE: Nichterhärten von mageren Betonmischungen. Mit 2 Figuren im Text. (17. Dezember 1927.)	301
BERNWARD GARRE: Die Einwirkung von Bleioxyd auf das Erhärten von Portlandzement. Mit 2 Figuren im Text. (17. Dezember 1927.) . . .	305
EUGEN SPITALSKY und S. JOFA: Direkte oxydimetrische Bestimmung von Perchlorat neben großen Mengen von Chlorat und Chlorit. (5. Dezember 1927.)	309
LUIGI ROLLA und LORENZO FERNANDES: Florentium. II. (7. Dezember 1927.)	319
WALTER RAYMOND SCHOELLER und KARL JAHN: Über die Fällbarkeit der Erdsäuren durch Natriumverbindungen und die quantitative Trennung des Wolframs von Tantal und Niob. (23. Dezember 1927.) . .	321
FR. FROWEIN: Das System $K_2/Ca/Na_2/(NO_3)_2/H_2O$. Mit 3 Figuren im Text. (25. August 1927.)	336
D. G. R. BONNELL: Über die Gele der Tonerde. (28. Dezember 1927.) .	345
F. FRITZMANN: Zur Kenntnis des Osmiums. Die quantitative Bestimmung des Osmiums. Abhandlung II. Mit einer Figur im Text. (15. Dezember 1927.)	356
G. TAMMANN und M. STRAUMANIS: Die Änderungen der Struktur und des elektrischen Widerstandes bei der Kaltbearbeitung von Metallen. Mit 11 Figuren im Text. (3. Januar 1928.)	365
A. K. BHATTACHARYA und N. R. DHAR: Messung der Kinetik, der Quantenwirkung und des Einflusses der Strahlungsintensität bei den Reaktionen zwischen Chromsäure und einigen organischen Säuren. (21. November 1927.)	381
ERICH MÜLLER und FRITZ WEISBROD: Die potentiometrische Bestimmung des Goldes. Mit einer Figur im Text. (28. Dezember 1927.) . . .	394
W. W. STENDER und A. A. IWANOFF: Elektrolytische Entzinnung von Kupferabfällen. Mit einer Figur im Text. (9. Dezember 1927.) . .	399
GULBRAND LUNDE: Über das schwarze Nickeloxyd. (28. Dezember 1927.)	405
D. N. TARASSENKOW: Über die Verwitterung des Natriumsulfits. Mit 2 Figuren im Text. (13. Dezember 1927.)	407

Über die Verpuffungstemperatur und Schlagempfindlichkeit von flüssigen und festen Explosivstoffen.

VON G. TAMMANN UND C. KRÖGER.

Mit 27 Figuren im Text.

Die Verpuffungstemperatur eines Explosivstoffes wächst mit abnehmender Menge des Stoffes und wächst mit zunehmender Erhitzungsgeschwindigkeit. Es gibt also für jeden Explosivstoff eine Verpuffungsgrenze, eine Fläche, welche die Verpuffungstemperatur in Abhängigkeit von der Menge und der Erhitzungsgeschwindigkeit darstellt. Bei Temperaturen unterhalb dieser Fläche tritt eine Verpuffung nicht ein, weil während der Erhitzung der Explosivstoff sich zersetzt hat oder mit dem ihn umgebenden Gase reagiert hat. Im folgenden sind für mehrere Explosivstoffe Schnitte durch die beschriebene Fläche festgelegt worden.

Außerdem sind noch Versuche angestellt worden, um die Schlagempfindlichkeit der Explosivstoffe aufzuklären.

Die Abhängigkeit der Verpuffungstemperatur von der Erhitzungsgeschwindigkeit und der Menge des Stoffes.

Der Einfluß der Erhitzungsgeschwindigkeit auf die Verpuffungstemperatur ist bekannt, dagegen ist der Einfluß der Menge noch nicht systematisch untersucht worden. Bei der Aufzählung der untersuchten Stoffe unterscheiden wir zwei Gruppen:

1. Stoffe, deren Verpuffungstemperatur unterhalb ihres Schmelzpunktes liegt, wie Knallquecksilber, Bleiazid, Kalium-, Blei-, Silberpikrat und Acetylsilber.

2. Stoffe, die vor ihrer Verpuffung schmelzen und merklich flüchtig sind, wie:

Silberazid, Schmelzpunkt 250° , Trinitrotoluol-(1,2,4,6), Schmelzpunkt 82° , Trinitrokresol-(1,3,2,4,6), Schmelzpunkt 102° , und Pikrinsäure, Schmelzpunkt 122° .

Die Bestimmung der Verpuffungstemperatur wurde nicht, wie üblich, durch Erhitzen des explosiven Stoffes in einem Reagensglase, das sich in einem Ölbad befindet, ausgeführt, sondern in einem

Apparat, der in Fig. 1 beschrieben ist. Diese Vorrichtung ermöglichte ein viel schnelleres und einfacheres Arbeiten als mit Hilfe eines Ölbad. Die Probe, deren Verpuffungstemperatur bestimmt werden soll, befindet sich in dem Glasgefäß *A*, das mit einer Glimmerplatte *D* bedeckt wird, in einem elektrischen Öfchen *C*. Die Temperatur wurde mit einem geeichten Ni=CrNi-Thermoelement *B* gemessen und durch Änderung des vorgeschalteten Regulierwiderstandes kontinuierlich gesteigert.

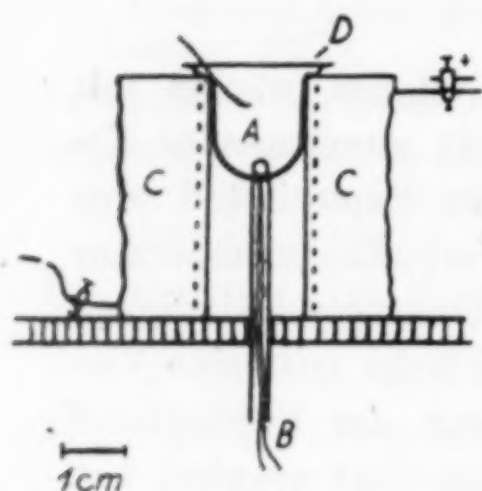


Fig. 1.

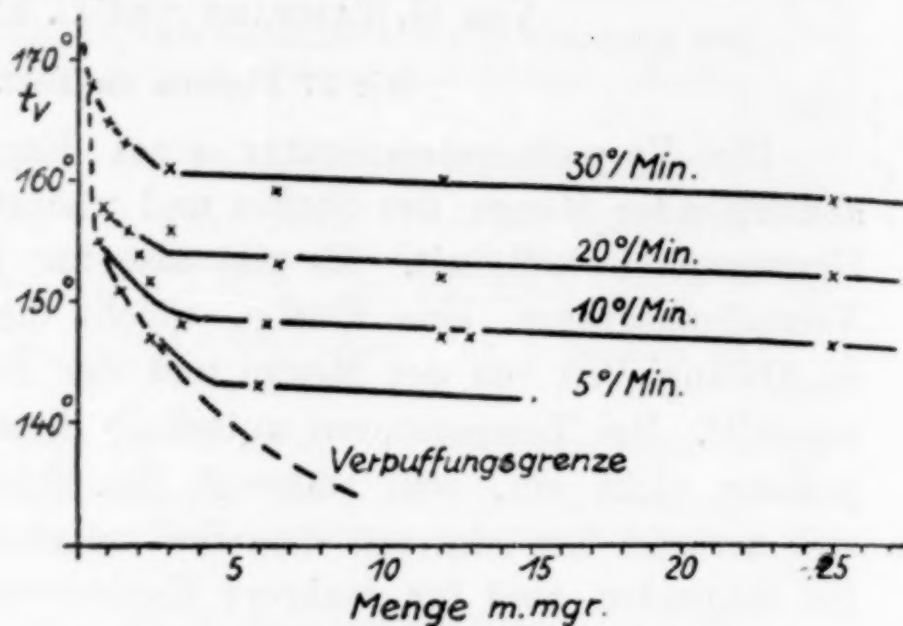


Fig. 2.

1. Knallquecksilber, $\text{Hg}(\text{CNO})_2$.

Das Knallquecksilber wurde nach der von BECKMANN¹⁾ angegebenen Beschreibung hergestellt. Das feine Pulver war von grauweißer Farbe, die gezackten Nadelchen²⁾ des Präparates hatten eine Länge von 0,06—0,15, eine Breite von 0,015—0,03 mm. In Tab. 1 sind die Resultate einer Reihe von Versuchen angegeben. Die Fig. 2 gibt die gefundenen Verpuffungstemperaturen in Abhängigkeit von der Menge Knallquecksilber in Milligramm bei verschiedenen Erhitzungsgeschwindigkeiten wieder.

Tabelle 1.

Verpuffungstemperaturen von $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ an Luft.

Erhitz.- geschw. in °/Min.	Menge in Milligramm													
	0,4	0,6	0,8	1,0	1,6	2,0	2,3	2,5	3,0	3,4	6,5	12,2	13,1	25,0
5	0		0		0	0	147				143			
10		0	155		151		152	152		148	148	147	147	146
20	0		158	157	156	154			156		153	152		152
30	0	168		165	163				161		159	160		158

¹⁾ BECKMANN, *Ber.* 19 (1886), 993.

²⁾ KAST, *Spreng- u. Zündstoffe* (1921), 419, Fig. 93.

Aus dem Diagramm ist zu ersehen, daß

1. mit steigender Erhitzungsgeschwindigkeit die Verpuffungstemperatur zunimmt,
2. mit abnehmenden Knallquecksilbermengen die Verpuffungstemperatur zunimmt, und zwar um so mehr, je geringer die betreffenden Mengen sind.

Die gestrichelt gezeichnete, einhüllende Kurve der Kurven gleicher Erhitzungsgeschwindigkeit gibt die Verpuffungsgrenze an, die zwischen 0,6 und 2,3 mg festgelegt ist. Erhitzt man 2 mg $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von $5^\circ/\text{Min.}$, so tritt keine Verpuffung ein, sondern stille Zersetzung. Die Verpuffungsgrenze gibt also die Mengen und Erhitzungsgeschwindigkeiten an, unterhalb derer eine Verpuffung nicht mehr eintritt.

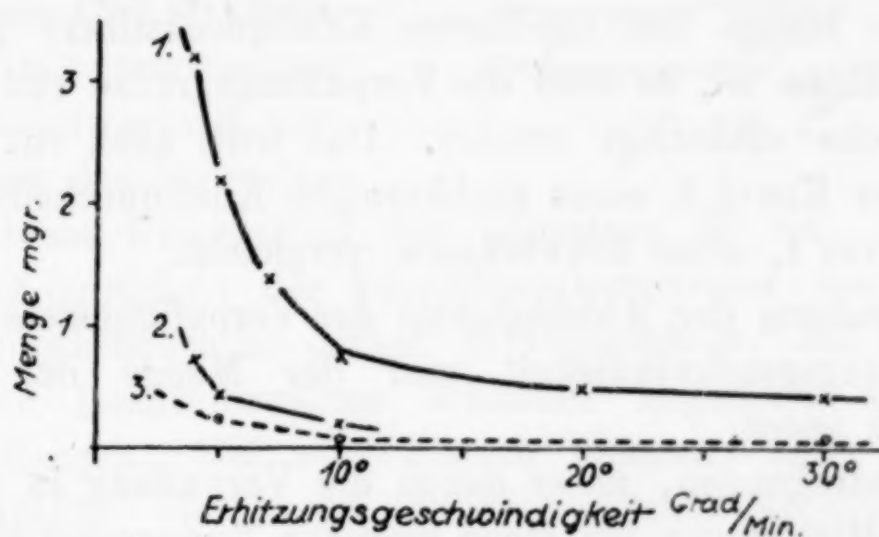


Fig. 3.

Untersucht man die im Verpuffungsgebiet nicht verpufften kleinen Mengen von Knallquecksilber, so sieht man sofort, daß sie nicht mehr grau-weiß, sondern rötlich gefärbt sind. Neben den rötlichen Teilchen sieht man unter dem Mikroskop noch unveränderte. Die roten Teilchen bestehen aus Quecksilberoxyd, löslich in verdünnten Säuren, löslich in Kaliumjodid unter Auftreten alkalischer Reaktion. Die in verdünnten Säuren gelösten Proben geben einen roten Niederschlag mit Kaliumjodidlösung. Auch HOITSEMA¹⁾ hat bei der stillen Zersetzung des Knallquecksilbers bei 132° die Bildung von Quecksilberoxyd festgestellt.

Da die Verpuffungsgrenze ihre Ursache in der Oxydationswirkung des umgebenden Luftsauerstoffes findet, muß sie also in indifferenten Gasen entweder verschwinden oder doch zu kleineren Mengen verschoben werden. In Fig. 3 gibt die Kurve 1 die Ver-

¹⁾ HOITSEMA, Z. phys. Chem. 21 (1896), 137.

puffungsgrenze des feinkörnigen Knallquecksilbers in Luft, die Kurve 2 die desselben Stoffes im Kohlendioxyd, und die Kurve 3 die eines grobkörnigen Knallquecksilbers (Korngröße 1,5·1 mm) an Luft wieder.

Durch den Ersatz von Luft durch Kohlendioxyd ist die Verpuffungsgrenze auf Mengen zurückgedrängt, die etwa $\frac{1}{5}$ der an Luft noch verpuffenden bei gleicher Erhitzungsgeschwindigkeit ausmachen.

Die zu diesen Versuchen benutzte Kohlensäure war offenbar nicht ganz frei von Sauerstoff, oder das Zersetzungsgefäß, ähnlich dem beim Bleiazid beschriebenen, schloß die explosive Substanz nicht dicht genug von der Außenluft ab. Die nicht verpufften Mengen zeigten auch hier die gelbrote Verfärbung.

Da die Menge des oxydierten Knallquecksilbers proportional seiner Oberfläche ist, so muß die Verpuffungsgrenze mit abnehmender Oberfläche erniedrigt werden. Das trifft auch zu, wenn man die Lage der Kurve 3, eines grobkörnigen Knallquecksilbers (Fig. 3), mit der Kurve 1, eines feinkörnigen, vergleicht.

Zur Deutung der Abhängigkeit der Verpuffungstemperatur von der Erhitzungsgeschwindigkeit und der Menge des Stoffes ist folgendes zu sagen.

Die Bedingungen, unter denen die Verpuffung in gasförmigen explosiblen Mischungen bei einer gewissen Temperatur einsetzt, sind von VAN'T HOFF¹⁾ in folgender Weise beschrieben: Die zur Verpuffung führende Reaktion vollzieht sich, wenn auch langsam, unterhalb der Verpuffungstemperatur. Die Temperatur im explosiblen Gemisch wird steigen, wenn die Reaktionswärme die abgeleitete Wärmemenge überwiegt, und durch das Ansteigen der Temperatur wird die Reaktion beschleunigt, so daß sie schließlich zur Verpuffung führt.

Diese Vorstellung ist auch auf flüssige und feste Explosivstoffe zu übertragen. Die Verpuffungstemperatur wird für dieselbe Menge des Explosivstoffes mit wachsender Erhitzungsgeschwindigkeit wachsen, weil bei kleiner Erhitzungsgeschwindigkeit der Stoff längere Zeit in einem Temperaturintervall verweilt, in dem seine Zersetzung merkliche Werte hat. Hierdurch wird die Temperatur des Stoffes bei kleiner Erhitzungsgeschwindigkeit der des Thermoelementes mehr voraneilen, als bei höherer Erhitzungsgeschwindigkeit. Bei ge-

¹⁾ VAN'T HOFF (COHEN), Studien zur chemischen Dynamik, 141 ff.

ringen Erhitzungsgeschwindigkeiten wird das Thermoelement also eine niedrigere Verpuffungstemperatur anzeigen als bei größeren.

In Fig. 4 ist die Verpuffungstemperatur t_v in Abhängigkeit von der Erhitzungsgeschwindigkeit v für konstante Knallquecksilbermengen wiedergegeben. Diese Abhängigkeit ist eine lineare. Sie ist nicht darauf zurückzuführen, daß bei größerer Erhitzungsgeschwindigkeit das Thermoelement eine höhere Temperatur zeigt als der Explosivstoff, denn wenn an Stelle des Knallquecksilbers geringe Mengen (0,6—1,0 mg) von Bernsteinsäure (Schmelzpunkt 180°) mit verschiedener Geschwindigkeit erhitzt wurden, so tritt das Schmelzen nur mit einem Unterschied von höchstens 2° ein.

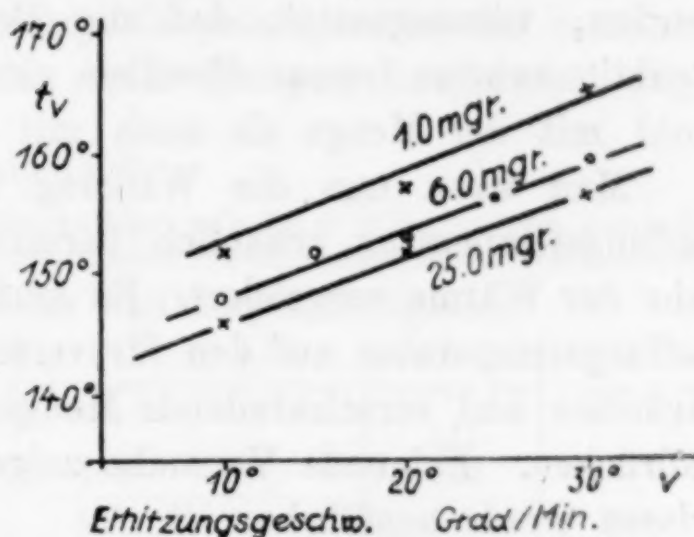


Fig. 4.

Die Abhängigkeit der Verpuffungstemperatur von der Menge des Knallquecksilbers ist darauf zurückzuführen, daß bei geringen Mengen die Reaktionswärme schneller abgeführt wird als bei größeren Mengen. Bei sehr kleinen Mengen, unter 3 mg, wird offenbar relativ viel mehr Reaktionswärme abgeführt als bei größeren Mengen.

Die Abhängigkeit der Verpuffungstemperatur t_v von der Erhitzungsgeschwindigkeit $v^\circ/\text{Min.}$ und der Menge m in Milligramm des explosiven Stoffes kann wiedergegeben werden durch folgende Gleichung

für feinkristallines Knallquecksilber:

$$t_v = 148 + 0,6 v - 3\sqrt[3]{m}$$

und für grobkörniges:

$$t_v = 144 + 0,6 v - 3\sqrt[3]{m}.$$

Für eine geringe (verschwindende) Erhitzungsgeschwindigkeit und eine kleine (verschwindende) Menge ergibt sich eine bestimmte Verpuffungstemperatur von 148° bzw. 144° .

Es ist anzunehmen, daß die Abhängigkeit der Verpuffungstemperatur von der Erhitzungsgeschwindigkeit und der Menge des explosiblen Stoffes nur durch die Temperatursteigerung im Explosivstoff durch das Freiwerden der Zersetzungswärme bedingt ist, denn

die Löslichkeit der Zersetzungsprodukte in den Kristallen des explosiblen Stoffes kann nur eine sehr geringe sein. Daher müßte, wenn eine solche merkliche Löslichkeit besteht, die Sättigung des Explosivstoffes an seinen Zersetzungsprodukten bald erreicht sein, und die Reaktion müßte immer bei derselben Temperatur stürmisch werden, vorausgesetzt, daß die Bedingungen der Ableitung der Reaktionswärme immer dieselben sind. Diese ändern sich aber sowohl mit der Menge als auch mit der Erhitzungsgeschwindigkeit.

Man kann nun die Wirkung beider Faktoren auf die Verpuffungstemperatur erheblich herunterdrücken, wenn man die Abfuhr der Wärme vergrößert. Es müßte dann möglich sein, die Verpuffungstemperatur auf den für verschwindende Erhitzungsgeschwindigkeiten und verschwindende Mengen extrapolierten Wert herunterzudrücken. Folgende Versuche zeigen, daß dies bis zu einem gewissen Grade ausführbar ist.

Mischt man verschiedene Mengen von Knallquecksilber (5 bis 40 mg) mit je 0,2 g Silberpulver (Korngröße 0,03—0,09 mm), so ergeben sich für verschiedene Erhitzungsgeschwindigkeiten die in Tab. 2 angegebenen Verpuffungstemperaturen.

Tabelle 2.

Verpuffungstemperaturen von $\text{Hg}(\text{CNO})_2$

a) in 0,2 g Silberpulver.

b) in 0,2 g Quarzpulver.

Erhitzungsgeschw. in °/Min.	Menge $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ in mg							
	6	10	15	20	40	15	20	30
5		0		145			151	
10		153	150	148	146	0	154	152,5
15	0			149	148			
25		153		150			158,5	

Die Unterschiede der Verpuffungstemperaturen für gleiche Mengen für Erhitzungsgeschwindigkeiten von 5°/Min. bis 30°/Min., die früher etwa 15—16° betrugen, sind jetzt auf 5° herabgedrückt. Mischt man 20 mg Knallquecksilber mit je 0,2 g Quarzpulver, so ist dieser Unterschied entsprechend des schlechteren Wärmeleitvermögens des Quarzpulvers etwas größer, nämlich 7,5°. Die Verpuffungsgrenze ist stark zu höheren Knallquecksilbermengen verschoben, weil die Oberfläche des Knallquecksilbers, die mit der Luft in Berührung kommt durch die Mischung mit dem Silber- oder Quarzpulver sehr vergrößert worden ist. Infolgedessen werden bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 10°/Min. im Silberpulver

Mengen bis zu 8 mg, im Quarzpulver bis zu 17 mg vor Erreichung der Verpuffungstemperatur oxydiert.

Da in einem lockeren Pulver die Ableitung der Reaktionswärme nicht so gut ist wie in einem kompakten, so wurden verschiedene Mengen von Knallquecksilber mit je 0,2 g Silberpulver zu einer Pastille gepreßt und dann die Verpuffungstemperatur für verschiedene Erhitzungsgeschwindigkeiten und Mengen bestimmt. (Vgl. Tab. 3.)

Tabelle 3.

Verpuffungstemperaturen von Knallquecksilber mit 0,2 g Silberpulver, gepreßt.

Erhitzungsgeschw. in °/Min.	Menge des $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ in Milligramm					
	4	7	10	15	20	40
5		0			141	
10			145		143	
15	0		151		149	143
20		150		148		144
30			152		150	

Hierbei ergab sich, daß für kleine Erhitzungsgeschwindigkeiten die Verpuffungstemperatur nur von 141—145° schwankt, während bei größeren Erhitzungsgeschwindigkeiten die Verpuffungstemperatur um einen anderen Mittelwert $150 \pm 2^\circ$ schwankt. Die Verpuffungsgrenze ist auch hier zu ziemlich hohen Knallquecksilbermengen verschoben. Beim Verpuffen, das bei Knallquecksilbermengen unter 15 mg mehr ein Verzischen war, entstanden auf der Oberfläche der Pastillen eine Reihe von Kratern. Bei größeren Mengen (40 mg) wurde die Pastille in kleine Stücke zertrümmert.

2. Bleiazid, PbN_6 .

Die beim Bleiazid beobachteten Verpuffungstemperaturen in Abhängigkeit von der Erhitzungsgeschwindigkeit und der Menge geben Tab. 4 und Fig. 5 wieder. Das benutzte Bleiazidpräparat war aus Natriumazid durch Fällen mit Bleiacetatlösung hergestellt und war von feinpulvriger Beschaffenheit. (Korngröße 0,01 bis 0,03 mm.)

Tabelle 4.

Verpuffungstemperaturen von Bleiazid in Luft.

Erhitzungsgeschw. in °/Min.	Menge in Milligramm										
	5,8	7,5	8,0	8,6	9,0	9,5	10,0	13,6	15,0	19,7	24,6
20							0	0	390	329	333
30	0	0	0	0	404	384	385		348	333	
50			0	404	342		342		338	337	

Eigentümlich für das Bleiazid ist, daß der die Verpuffungstemperatur erhöhende Einfluß wachsender Erhitzungsgeschwindigkeiten von einer bestimmten Bleiazidmenge an, etwa 18 mg, sich umkehrt. Der Grund hierfür ist wohl in der Bildung eines basischen Bleiazides $\text{PbO} \cdot \text{PbN}_6$ zu suchen, dessen Verpuffungstemperatur nach WÖHLER¹⁾ bei 390° liegt. Die Verpuffungstemperatur

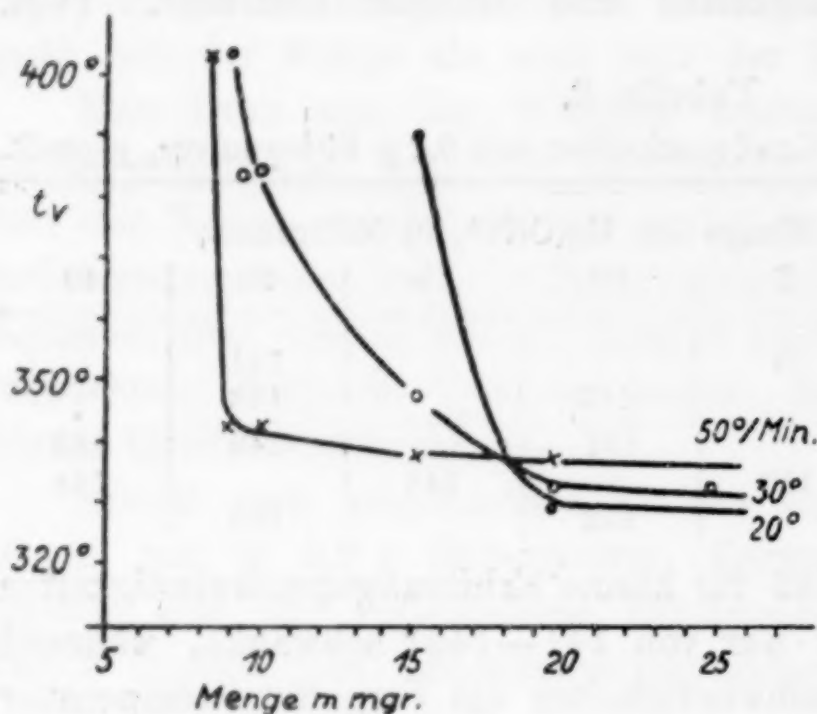


Fig. 5.

der Bleiazidmengen unter 18 mg wird durch die Bildung des basischen Bleiazides außerordentlich erhöht, bei größeren Mengen wird nicht alles Bleiazid in das basische Azid verwandelt, und daher bleibt hier die Verpuffungstemperatur eine viel niedrigere. Bei starker Erhitzung, also kurzem Verweilen des erhitzten Bleiazides an Luft, nimmt die Verpuffungstemperatur erst bei viel geringeren Mengen zu als bei kleiner Erhitzungsgeschwindigkeit, bei der die Luft längere Zeit oxydierend einwirkt. Beim Erhitzen in sauerstofffreiem Stickstoff tritt auch bei den kleinen Mengen von 1–2 mg die starke Erhöhung der Verpuffungstemperatur nicht auf, die Verpuffungstemperatur betrug hier bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von etwa $15^\circ/\text{Min.}$ $318\text{--}320^\circ$. Alles dieses spricht dafür, daß beim Bleiazid die abnorme Abhängigkeit der Verpuffungstemperatur von der Erhitzungsgeschwindigkeit bei Mengen unter 18 mg durch die Bildung eines zweiten explosiblen Stoffes, des basischen Bleiazides, bedingt wird. Infolge dieser abnormen Verhältnisse gibt es auch für die Abhängigkeit der Verpuffungstemperatur von der Menge bei konstanter Erhitzungsgeschwindigkeit keine sie einhüllende Verpuffungsgrenze.

Die nicht verpufften Proben zeigen deutlich die Wirkung des Sauerstoffes der Luft, oberflächlich sind sie gelbrot gefärbt, und wenn die Erhitzung nur bis 360° ausgeführt war, so zeigen sie

¹⁾ WÖHLER u. KRUPKO, *Ber.* 46 (1913), 2045.

innen einen farblosen Kern, der wahrscheinlich aus $\text{PbO} \cdot \text{PbN}_8$ besteht. Bei höherer Erhitzung, auf 420° , sind sie durch und durch rot gefärbt.

Bei längerem Erhitzen auf 200° tritt nach KAST und HAID¹⁾ ebenfalls eine Zersetzung ein, die von der Oberfläche ausgeht.

Wenn das Bleiazid beim Erhitzen an der Luft sich in Bleioxyd, PbO , verwandelt, so müßte die Gewichtsabnahme $23,4\%$, wenn es sich zu Mennige, Pb_3O_4 , oxydiert, $21,3\%$ betragen. Beobachtet wurde bei den nicht verpufften, auf $390\text{--}400^\circ$ erhitzten Bleiazidproben ein Gewichtsverlust von $20\text{--}29\%$, da ein Teil des Azides noch nicht oxydiert war und außerdem das Bleiazid in Spuren sublimierte, indem sich zuerst ein weißer Anflug an der Gefäßwandung bildete, der sich bei höherer Temperatur gelbrot färbt. Tab. 5 zeigt, daß mit wachsender Erhitzungsgeschwindigkeit der Gewichtsverlust abnimmt (in Luft), weil, je länger das Bleiazid bei erhöhten Temperaturen gehalten wird, die Sublimation um so stärker wird.

Tabelle 5.

Prozent-Gewichtsverlust der nicht verpufften Bleiazidproben in:

Nr.	Erhitzungs- geschwindigkeit	Luft	CO_2
1	3 °/Min.		21,7
2	8 "		21—25
3	12,1 "	29,4	
4	12,6 "	28,6	
5	13,0 "		21,2
6	13,0 "		24,0
7	25 "	22,6	
8	31 "	20,7	

Die Bildung des PbO aus dem Bleiazid wurde in bekannter Weise nachgewiesen, Pb_3O_4 bildete sich nicht, da das rotgelbe Oxydationsprodukt sich in verdünnter Salpetersäure vollständig löste.

Verhindert man die Oxydation durch Erhitzen des Bleiazides in sauerstofffreiem Stickstoff oder Kohlendioxyd, so erhält man die in Fig. 6 wiedergegebenen Verpuffungsgrenzen in Abhängigkeit von der Erhitzungsgeschwindigkeit. Die Verpuffungsgrenzkurven geben für eine bestimmte Erhitzungsgeschwindigkeit diejenige Menge an, bei der noch gerade Verpuffung eintritt. Die Kurve 1 bezieht sich auf die Erhitzung in Luft, Kurve 2 und 3 in Wasserstoff und Kohlendioxyd, die nicht besonders von Sauerstoff befreit waren.

¹⁾ KAST u. HAID, *Z. angew. Chem.* 38 (1925).

Die Kurve 4 bezieht sich auf die Erhitzung in Stickstoff, der über glühendes Kupfer geleitet war. Da aber das gepulverte Phosphor-pentoxyd, das gekörnte Chlorcalcium und die Gefäßwände auch noch Sauerstoff absorbiert enthielten, der sehr langsam abgegeben wurde, wurde im ganzen Apparat, nachdem einige Zeit Stickstoff hindurchgeleitet worden war, der Druck auf 12–15 mm erniedrigt, darauf sauerstofffreier Stickstoff in den Apparat gelassen und die Bestimmung der Verpuffungsgrenze wiederholt. Die betreffenden Bestimmungen werden durch die Kurve 5 wiedergegeben. Durch Entfernung des Sauerstoffes ist es also möglich, die Verpuffungsgrenze auf Mengen zu erniedrigen, die nur den 5.—7. Teil der beim Erhitzen an Luft noch verpuffenden Mengen ausmachen.

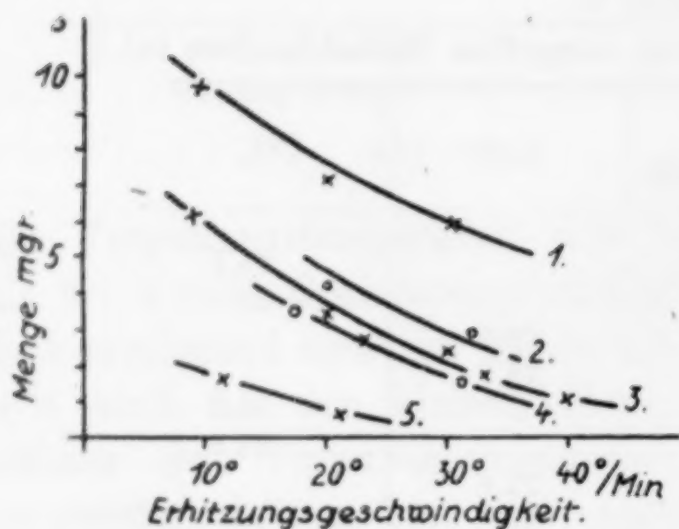


Fig. 6.

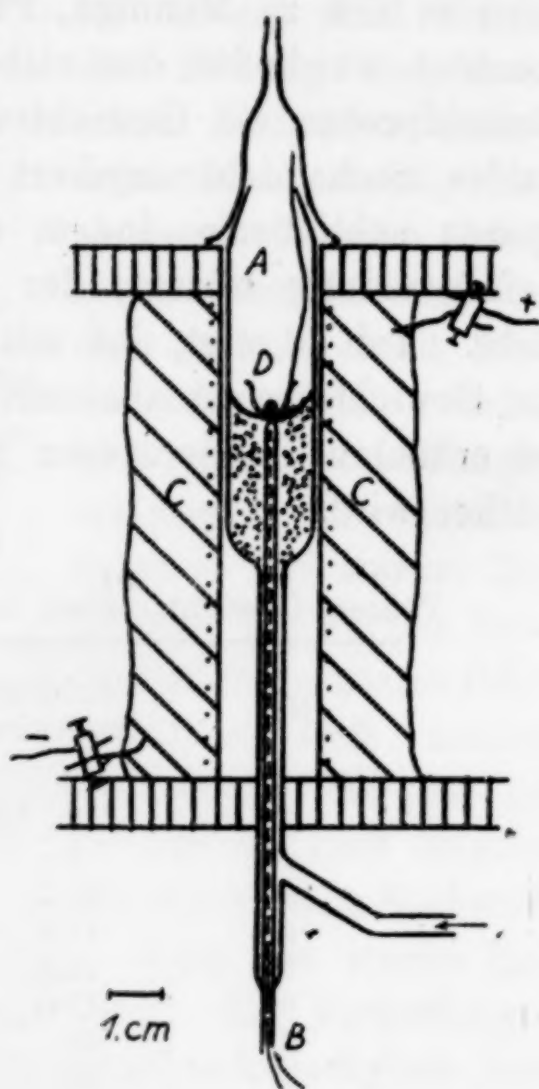


Fig. 7.

Die Bestimmung der Verpuffungstemperatur in den verschiedenen Gasen wurde in dem in Fig. 7 wiedergegebenen Apparate ausgeführt. Das Verpuffungsgefäß bestand aus dem Gefäß A, das eine Einführung für das Thermoelement B enthält und durch einen angeschliffenen Helm mit capillarer Öffnung verschlossen ist. Die Probe, deren Verpuffungstemperatur bestimmt werden soll, befindet sich dicht über der Lötstelle des Thermoelementes in dem Näpfchen D. Das Gefäß A ist bis zu dieser Stelle mit Aluminiumspänen gefüllt. Das Ganze befindet sich in einem elektrischen Ofen von etwa 10 cm Länge.

Da die Menge des oxydierten Bleiazides von seiner Oberfläche, die mit dem Sauerstoff in Berührung kommt, abhängt, so muß die Verpuffungsgrenze bei konstanter Erhitzungsgeschwindigkeit mit abnehmender Oberfläche nach kleineren Bleiazidmengen verschoben werden. Das trifft auch zu, wie die Kurven der Fig. 8 zeigen.

Die Kurve 1 bezieht sich auf ein sehr feinkörniges Bleiazid (Korngröße 0,01—0,03 mm). Die Kreise der Kurve 2 beziehen sich auf ein Bleiazid derselben Korngröße, dessen Partikel aber zu Körnern von 0,2—1 mm Größe zusammengeballt waren. Die Kreuze der Kurve 2 beziehen sich auf ein kristallisiertes Bleiazid. (Kristallgröße: 0,2—0,5 mm breit, 2—4 mm lang.)

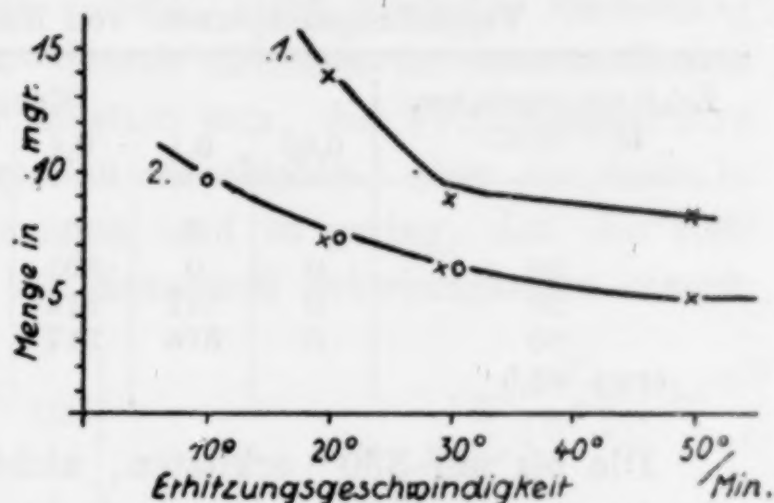


Fig. 8.

3. Kaliumpikrat.

Das Kaliumpikrat zeichnet sich vor den anderen untersuchten Explosivstoffen dadurch aus, daß der schnellere Anstieg der Verpuffungstemperatur mit abnehmender Menge bei viel kleineren Mengen, etwa 1 mg, liegt, während es beim Knallquecksilber erst bei etwa 4 mg, beim Bleiazid bei 9—18 mg anfang rascher zu steigen. Im übrigen ist die Abhängigkeit der Verpuffungstemperatur von der Menge und der Erhitzungsgeschwindigkeit ähnlich wie bei den anderen Stoffen, wie aus Tab. 6 und Fig. 9 zu ersehen ist.

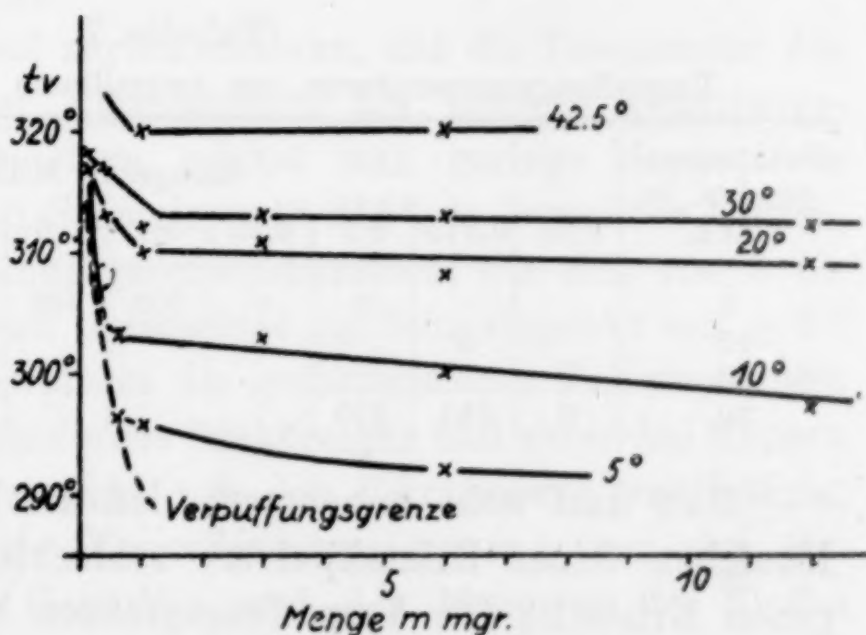


Fig. 9.

Die gestrichelt gezeichnete einhüllende Kurve der Kurven gleicher Erhitzungsgeschwindigkeiten gibt wieder die Verpuffungs-

grenze an, die zwischen 0,05 und 0,6 mg festgelegt ist. Sie verläuft bei Mengen, die noch erheblich kleiner sind, als die der Verpuffungsgrenze des Knallquecksilbers.

Tabelle 6.

Verpuffungstemperatur von Kaliumpikrat an Luft.¹⁾

Erhitzungsgeschw. in °/Min.	Menge in Milligramm							
	0,05	0,1	0,4	0,6	1,0	3,0	6,3	12,2
5		0	0	296	296		292	
10	0	0	305	303		303	300	297
20	0	317	313		310	311	308	309
30	0	318	317		312	313	313	312
etwa 42,5					320		320	

Die bis auf 330° erhitzten, nicht verpufften geringen Kaliumpikratmengen waren schwarz gefärbt und lösten sich im Gegensatz zu unverändertem Kaliumpikrat in kaltem Wasser mit dunkelgelber Farbe.

Bei kleineren Erhitzungsgeschwindigkeiten macht sich auch bei Mengen oberhalb 1 mg noch eine deutliche Abnahme der Verpuffungstemperatur mit wachsender Kaliumpikratmenge bemerkbar. Bei einem grobkörnigen Kaliumpikrat, das aus Wasser umkristallisiert war (Kristallgröße: 0,06—0,15 mm breit, 1,5—8 mm lang), tritt diese Abhängigkeit nicht auf, wie aus Tab. 7 zu ersehen ist.

Tabelle 7.

Verpuffungstemperaturen von kristallinem Kaliumpikrat in Luft.

Erhitzungsgeschw. in °/Min.	Menge in Milligramm										
	0,05	0,075	0,1	0,25	0,4	0,6	0,8	3,0	6,0	12,0	18,0
5			0	0	308	308					
10		0		0			314	314		317	316
20	0						325		324		325
30	0	331	330					329		330	

Man darf wohl annehmen, daß die Wärmeableitung in einem Häufchen feinen Kristallpulvers schlechter ist als in einem homogenen Kristall. Die Verpuffungsgrenzen beider Präparate stimmen, wie zu erwarten, überein, da der Unterschied in der Ableitung der Reaktionswärme bei einem oder einigen wenigen Kristallen kein merklicher ist.

¹⁾ Das Kaliumpikrat wurde aus umkristallisierter Pikrinsäure durch Sättigen ihrer Lösung mit einer Lösung einer äquivalenten Menge Kalilauge gefällt. Die mittlere Korngröße dieses Präparates war 0,03 mm.

Das schnelle Ansteigen der Verpuffungstemperatur mit abnehmender Pikratmenge unterhalb 1 mg ist sowohl auf die Einwirkung des Sauerstoffes der Luft, als auch auf die schnelle Ableitung der Reaktionswärme zurückzuführen. Die Verpuffungsgrenze kann nur dann auftreten, wenn eine andere, nicht explosive Zersetzung des Explosivstoffes stattfindet. Durch Erhitzen im sauerstofffreien Stickstoff müßte es auch hier möglich sein, die Verpuffungsgrenze noch zu kleineren Pikratmengen zu verschieben, aber die dann in Betracht kommenden Pikratmengen sind so gering, daß die Entfernung der letzten Spuren von Sauerstoff Schwierigkeiten macht.

Die Abhängigkeit der Verpuffungstemperatur gleicher Mengen des feinkörnigen Kaliumpikrates von der Erhitzungsgeschwindigkeit ist in Fig. 10 wiedergegeben.

Die Verpuffungstemperatur steigt nicht linear mit der Erhitzungsgeschwindigkeit wie beim Knallquecksilber, sondern mit wachsender Erhitzungsgeschwindigkeit verzögert an. Diese Ab-

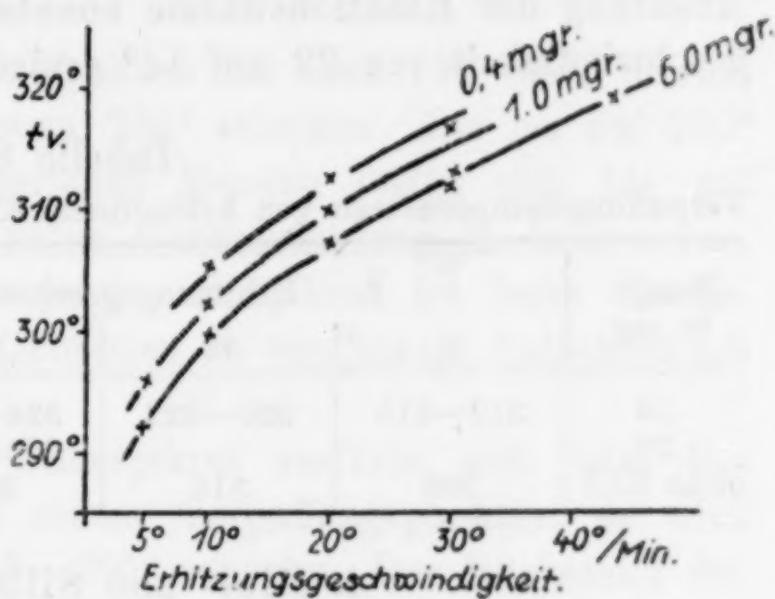


Fig. 10.

hängigkeit ist nicht darauf zurückzuführen, daß die Temperatur des Thermoelementes der der Pikratproben bei höherer Erhitzungsgeschwindigkeit voraneilt, denn erhitzt man geringe Mengen von Kaliumnitrat (0,2—0,3 mg), Schmelzpunkt 315°, in demselben Öfchen, so findet man bei Erhitzungsgeschwindigkeiten, die sich von 5 bis 30°/Min. ändern, nur einen Unterschied im Schmelzpunkt von $\pm 2^\circ$.

Die Verpuffungstemperaturen des grobkristallinen Kaliumpikrates lagen um 12—15° höher als die des feinkörnigen und waren bei Mengen oberhalb der Verpuffungsgrenze von der Pikratmenge unabhängig.

Die Abhängigkeit der Verpuffungstemperatur t_v von der Erhitzungsgeschwindigkeit v Grad/Min. und der Menge m des Stoffes in Milligramm kann durch folgende Gleichung gut wiedergegeben werden, für das feinkörnige Kaliumpikrat:

$$t_v = 275 + 6,8\sqrt{v} + \frac{5}{m + 0,3},$$

und für das grobkristalline:

$$t_v = 293 + 6,8\sqrt{v}.$$

Die Abhängigkeit der Verpuffungstemperatur von der Erhitzungsgeschwindigkeit ist, wie betont, darauf zurückzuführen, daß bei kleiner Erhitzungsgeschwindigkeit die Reaktionswärme infolge des vermehrten Umsatzes größer ist. Durch Verbesserung der Bedingungen für die Wärmeabfuhr muß es also möglich sein, den Einfluß der Erhitzungsgeschwindigkeit auf die Verpuffungstemperatur herabzusetzen. Das trifft auch zu. Preßt man 10 oder 20 mg des grobkristallinen Kalumpikrats mit je 500 mg Kaliumchlorid zu festen Pastillen und erhitzt diese, so findet man die in Tabelle 8 angegebenen Verpuffungstemperaturen. Durch die Verbesserung der Ableitung der Reaktionswärme konnte der Einfluß der Erhitzungsgeschwindigkeit von 22 auf 14° erniedrigt werden.

Tabelle 8.

Verpuffungstemperaturen von kristallinem Kalumpikrat in 0,5 g Kaliumchlorid.

Menge in mg	Erhitzungsgeschwindigkeit in °/Min.				
	5	10	20	30	50
10	312—315	320—322	324—326	326—329	330—334
20			323—325		
ohne KCl	308	316	325	330	

4. Blei- und Silberpikrat.

In Fig. 11 geben die Kurven 1 und 2 die Verpuffungsgrenzen von feinpulvrigem Blei- und Silberpikrat wieder.

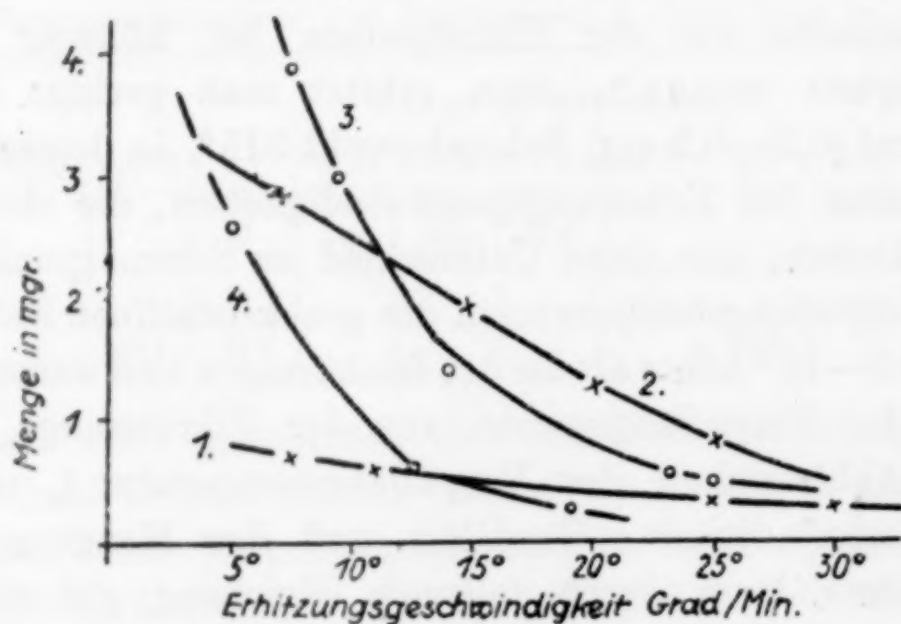


Fig. 11.

Die Verpuffungstemperaturen in der Nähe der Verpuffungsgrenze sind in Tabelle 9 wiedergegeben. Mit steigender Erhitzungsgeschwindigkeit nehmen die Verpuffungstemperaturen nur wenig zu.

Tabelle 9.

Verpuffungstemperaturen von

a) Bleipikrat					b) Silberpikrat				
Menge in mg	Erhitzungsgeschw. in °				Menge in mg	Erhitzungsgeschw. in °			
	7,5	11	25	30		7	15	20	25
0,2			0	0	0,6				0
0,4	0	0	249		1,0		0	0	322
0,8	246	246			1,6		0	320	
1,0					2,0	0		318	
1,4	245				2,2		319		
1,6					2,6	0			
2,0	246	240			3,0	315			

Bleipikrat färbt sich beim Erhitzen bei etwa 190—200° braun, bei 220° braunschwarz, bei etwa 230° schwarz. Die bis auf 280° erhitzten, nicht verpufften geringen Mengen lösten sich bis auf einen schwarzen Rückstand unter Gasentwicklung in heißer verdünnter Salpetersäure. Unzersetztes Bleipikrat ist beim Erwärmen ohne Gasentwicklung vollkommen in verdünnter Salpetersäure löslich.

Das orangerot gefärbte Silberpikrat verfärbt sich beim Erhitzen auch schon unterhalb seines Verpuffungspunktes, es wird dunkelbraun und bei etwa 250—260° schwarz. Der Rückstand der bis auf 350—380° erhitzten, nicht verpufften Silberpikratproben ist weiß und besteht aus metallischem Silber.

5. Acetylsilber.

Die Kurve 3 der Fig. 11 gibt die Verpuffungsgrenze eines Acetylsilberpräparats wieder, das durch Einleiten von Acetylen in eine schwach salpetersaure Silbernitratlösung erhalten wurde. Die Zusammensetzung eines in dieser Weise hergestellten Präparats entspricht nach STETTBACHER¹⁾ nicht ganz der Formel $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$. Die Kurve 4 der Fig. 11 bezieht sich auf ein Präparat, das mit Acetylen aus ammoniakalischer Silbernitratlösung gefällt wurde und dessen Zusammensetzung nach STETTBACHER¹⁾ ziemlich genau der Formel Ag_2C_2 entsprechen soll. Die Verpuffungsgrenze dieses Präparats liegt bei geringeren Mengen als die des ersten, aus saurer Lösung erhaltenen Präparats.

Die Verpuffungstemperaturen dieser beiden Stoffe in der Nähe ihrer Verpuffungsgrenze sind in der Tabelle 10 wiedergegeben,

¹⁾ STETTBACHER, *Ztschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen* 11 (1916), 1 u. 34.

auch sie nehmen mit steigender Erhitzungsgeschwindigkeit ein wenig zu.¹⁾

Tabelle 10.

Verpuffungstemperaturen von									
a) $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$						b) Ag_2C_2			
Menge in mg	Erhitzungsgeschw. in °/Min.					Menge in mg	Erhitzungsgeschw. in °/Min.		
	7,5	9,5	14	21,5	25		5	12,5	19
0,2					0	0,15			0
0,4			0	0	0	0,4		0	148
0,6				209		0,8		145	
1,0			0	209		1,2	0	145	
1,7		0	207			1,4			148
2,0	0			207		2,2	0		
2,6		0				3,0	143		
3,5	0	203				3,6	143		
4,2	202								

Die bis auf 240° erhitzten, nicht verpufften $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ -Mengen waren schwarz, der Gewichtsverlust einer Probe betrug 11,1%, während der Stickstoff- und Sauerstoffgehalt des $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 14,8% beträgt. Der Rückstand schien zur Hauptsache aus metallischem Silber und Kohlenstoff zu bestehen.²⁾

6. Silberazid, AgN_3 .

Das Silberazid wurde durch Fällen einer Natriumazidlösung mit einem geringen Überschuß von Silbernitratlösung erhalten. Der Schmelzpunkt dieses Präparats war 280° und stimmt mit dem von HITCH³⁾ (250°) angegebenen nicht überein, und dementsprechend

Tabelle 11.

Verpuffungstemperaturen von Silberazid.

Erhitzungs- geschw. in °/Min.	Menge in Milligramm											
	3,6	4,2	4,8	5,8	6,6	8,4	12,2	14,7	17,0	18,5	19,8	24—25
10										0		373
16				0				0	387	369		375
20							0	0	195	392	383	393
25			0			0	0	395	380			373
40	0	378	375		379	380	390		363			

¹⁾ Nach STETTBACHER, *Ztschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen* 11 (1916), 1 u. 34, soll die Verpuffungstemperatur des $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ mit steigender Erhitzungsgeschwindigkeit abnehmen, von 180 auf 150°, beim Ag_2C_2 mit steigender Erhitzungsgeschwindigkeit aber von 120—140° zunehmen.

²⁾ Vgl. auch STETTBACHER, l. c.

³⁾ HITCH, *Journ. Amer. chem. Soc.* 40, 2 (1918), 1195.

auch nicht die Verpuffungstemperatur, die von HITCH und WÖHLER zu 300° angegeben wurde. Die beobachteten Verpuffungstemperaturen sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Merkwürdigerweise zeigen die Verpuffungstemperaturen des untersuchten Präparats keine regelmäßige Abhängigkeit von der Erhitzungsgeschwindigkeit und der Menge. In einem Falle wurde sogar die Verpuffungstemperatur bei 195° beobachtet.

Beim Erhitzen beginnt sich das weiß erscheinende Silberazidpulver bei 170—180° grauviolett zu färben, beim Schmelzen (280°) beginnt eine Gasentwicklung, die mit wachsender Temperatur sich verstärkt. Dabei wird der Stoff gelbbraun und schließlich verwandelt er sich in eine weiße Masse, metallisches Silber. Auch bei den Proben, die explodierten, war vor Erreichung der Verpuffungstemperatur schon zum Teil eine Bildung von weißem, metallischem Silber eingetreten.

7. Trinitrokresol-(1,3,2,4,6), Schmp. 102°.

Bei 215° beginnen in dem geschmolzenen Trinitrokresol Gasblasen aufzusteigen. Die Verpuffung erfolgt unter Entflammung. Tabelle 12 und Fig. 12 geben die beobachteten Verpuffungstemperaturen wieder.

Tabelle 12.
Verpuffungstemperaturen von Trinitrokresol.

Menge in mg	Erhitzungsgeschwindigkeit in °/Min.				
	5	10	20	35	55
17,0					0
18,5				0	0
19,4					283
19,7				0	
20,0					283
23,1			0	0	
23,9		0		277	
24,6			0	277	
25,4					279
26,7			0	273	
29,8		0	(269)		
30,8	0		267		
33,0		0	265	272	282
37,0		0			
37,8		(259)			
43,0		255			
53,0		253	255	267	277
100,0	248	252	255	267	278

Die gestrichelt gezeichnete einhüllende Kurve der Kurven gleicher Erhitzungsgeschwindigkeiten gibt die Verpuffungsgrenze an,

die bei den flüssigen und flüchtigen Stoffen eine etwas andere Bedeutung hat als bei den festen und nichtflüchtigen. Während bei den nichtflüchtigen Explosivstoffen bei Mengen unterhalb der Verpuffungsgrenze die nichtflüchtigen Oxydations- oder Zersetzungsprodukte vorhanden sind, so verdampft und zersetzt sich bei den

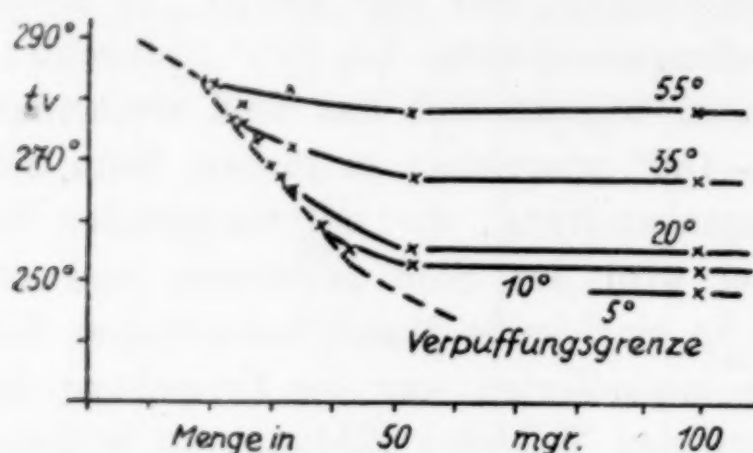


Fig. 12.

flüchtigen Explosivstoffen mit gasförmigen Zersetzungsprodukten alles während der Erhitzung bei den Mengen unterhalb der Verpuffungsgrenze.

Da das Trinitrokresol schon unterhalb seiner Verpuffungstemperatur einen merklichen Dampfdruck hat, so wird die Ver-

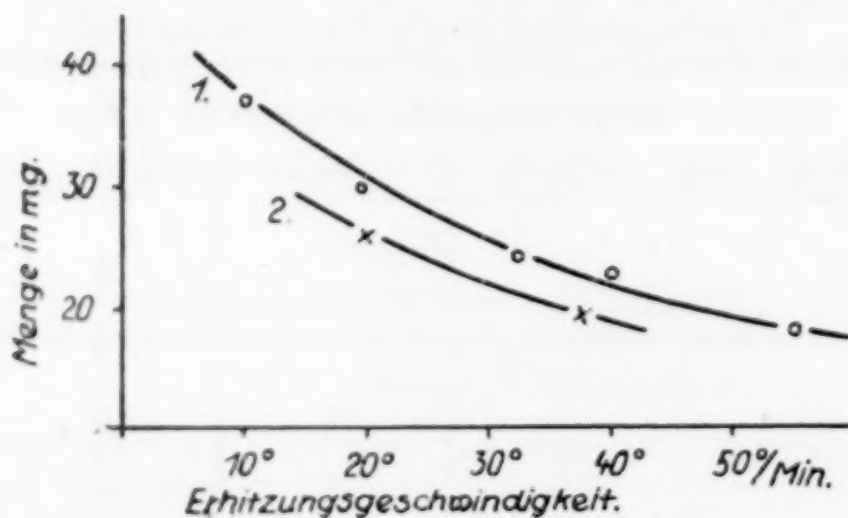


Fig. 13.

puffungsgrenze durch die Herabsetzung der Verdampfung erniedrigt. In Fig. 13 bezieht sich die Kurve 1 auf Versuche, bei denen das Verpuffungsgefäß (vgl. Fig. 1) mit einem Glimmerblättchen nur lose bedeckt war, die Kurve 2 auf Versuche, bei denen das Verpuffungsgefäß mit einer abgeschliffenen Glasplatte abgedeckt war, an der sich nur etwa der zehnte Teil des Trinitrokresols beim Erhitzen kondensierte.

Die Verpuffungstemperatur gleicher Mengen bei verschiedenen Erhitzungsgeschwindigkeiten gibt Fig. 14 wieder. Sie nimmt linear mit der Erhitzungsgeschwindigkeit zu.

Die Neigung der Geraden gegen die v -Achse wächst mit steigenden Mengen. Bei 287° und der Erhitzungsgeschwindigkeit von $71-75^\circ/\text{Minute}$ (extrapoliert) schneiden sich die Geraden. Bei dieser Erhitzungsgeschwindigkeit ist die Verpuffungstemperatur unabhängig von der Menge des Explosivstoffs.

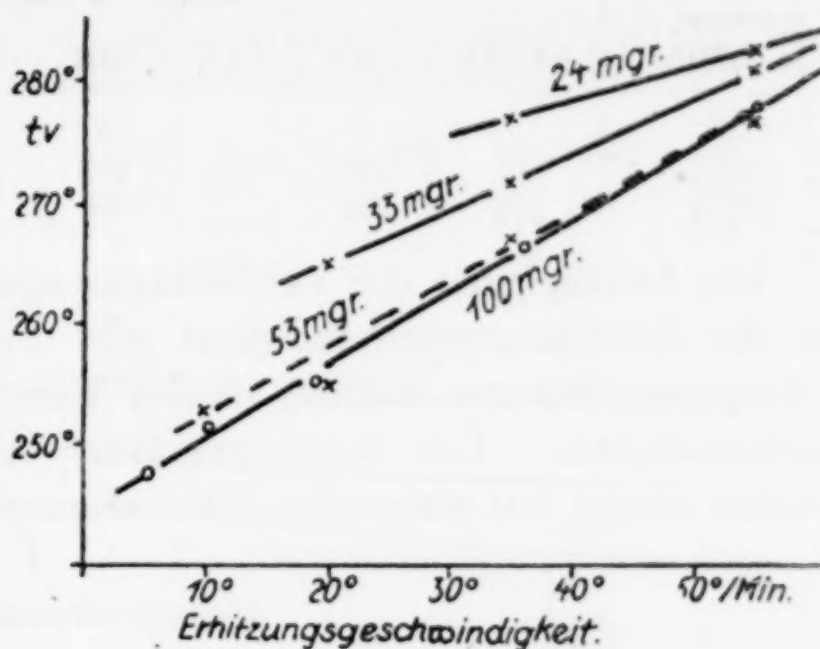


Fig. 14.

Die Abhängigkeit der gefundenen Verpuffungstemperaturen t_v von der Menge, m größer als 15 mg, und der Erhitzungsgeschwindigkeit v Grad/Minute kann beim Trinitrokresol durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:

$$t_v = 240 + \left(0,6 - \frac{3}{m - 15}\right)v + \frac{400}{m - 8}.$$

8. Pikrinsäure, Schmp. 122° .

Bei etwa 235° steigen in der geschmolzenen Pikrinsäure Gasblasen auf. Die Zersetzung verläuft von dieser Temperatur ab sehr stürmisch und steigert sich immer mehr bis zur Verpuffungstemperatur, die auch hier durch Entflammung, oft aber auch nur durch einplötzliches Auftreten einer weißgelben Dampf- wolke von Zersetzungs- produkten angezeigt wird. Die gefundenen

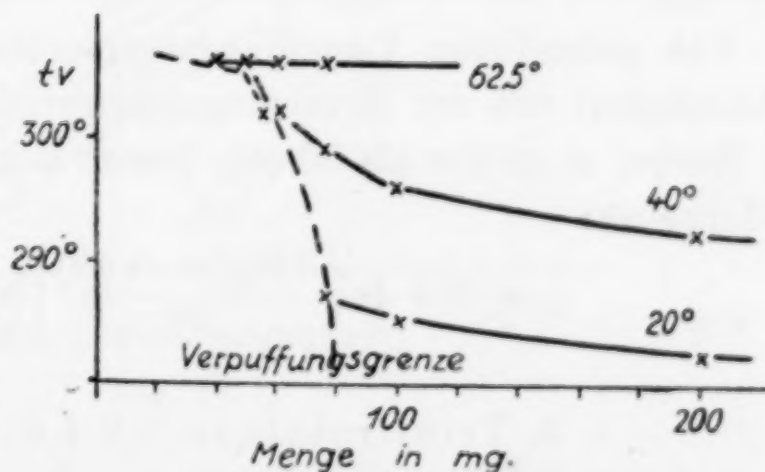


Fig. 15.

Verpuffungstemperaturen sind in Tabelle 13 und in Fig. 15 angegeben. Die Verpuffungsgrenze ist zwischen 40—75 mg festgelegt.

auch sie nehmen mit steigender Erhitzungsgeschwindigkeit ein wenig zu.¹⁾

Tabelle 10.

Verpuffungstemperaturen von									
a) $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$						b) Ag_2C_2			
Menge in mg	Erhitzungsgeschw. in °/Min.					Menge in mg	Erhitzungsgeschw. in °/Min.		
	7,5	9,5	14	21,5	25		5	12,5	19
0,2					0	0,15			0
0,4			0	0	0	0,4		0	148
0,6				209		0,8		145	
1,0			0	209		1,2	0	145	
1,7		0	207			1,4			148
2,0	0			207		2,2	0		
2,6		0				3,0	143		
3,5	0	203				3,6	143		
4,2	202								

Die bis auf 240° erhitzten, nicht verpufften $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ -Mengen waren schwarz, der Gewichtsverlust einer Probe betrug 11,1%, während der Stickstoff- und Sauerstoffgehalt des $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 14,8% beträgt. Der Rückstand schien zur Hauptsache aus metallischem Silber und Kohlenstoff zu bestehen.²⁾

6. Silberazid, AgN_3 .

Das Silberazid wurde durch Fällen einer Natriumazidlösung mit einem geringen Überschuß von Silbernitratlösung erhalten. Der Schmelzpunkt dieses Präparats war 280° und stimmt mit dem von HITCH³⁾ (250°) angegebenen nicht überein, und dementsprechend

Tabelle 11.

Verpuffungstemperaturen von Silberazid.

Erhitzungs- geschw. in °/Min.	Menge in Milligramm											
	3,6	4,2	4,8	5,8	6,6	8,4	12,2	14,7	17,0	18,5	19,8	24—25
10										0		373
16				0				0	387	369		375
20							0	0	195	392	383	393
25			0			0	0	395	380			373
40	0	378	375		379	380	390		363			

¹⁾ Nach STETTBACHER, *Ztschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen* 11 (1916), 1 u. 34, soll die Verpuffungstemperatur des $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ mit steigender Erhitzungsgeschwindigkeit abnehmen, von 180 auf 150°, beim Ag_2C_2 mit steigender Erhitzungsgeschwindigkeit aber von 120—140° zunehmen.

²⁾ Vgl. auch STETTBACHER, l. c.

³⁾ HITCH, *Journ. Amer. chem. Soc.* 40, 2 (1918), 1195.

auch nicht die Verpuffungstemperatur, die von HITCH und WÖHLER zu 300° angegeben wurde. Die beobachteten Verpuffungstemperaturen sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Merkwürdigerweise zeigen die Verpuffungstemperaturen des untersuchten Präparats keine regelmäßige Abhängigkeit von der Erhitzungsgeschwindigkeit und der Menge. In einem Falle wurde sogar die Verpuffungstemperatur bei 195° beobachtet.

Beim Erhitzen beginnt sich das weiß erscheinende Silberazidpulver bei 170—180° grauviolett zu färben, beim Schmelzen (280°) beginnt eine Gasentwicklung, die mit wachsender Temperatur sich verstärkt. Dabei wird der Stoff gelbbraun und schließlich verwandelt er sich in eine weiße Masse, metallisches Silber. Auch bei den Proben, die explodierten, war vor Erreichung der Verpuffungstemperatur schon zum Teil eine Bildung von weißem, metallischem Silber eingetreten.

7. Trinitrokresol-(1,3,2,4,6), Schmp. 102°.

Bei 215° beginnen in dem geschmolzenen Trinitrokresol Gasblasen aufzusteigen. Die Verpuffung erfolgt unter Entflammung. Tabelle 12 und Fig. 12 geben die beobachteten Verpuffungstemperaturen wieder.

Tabelle 12.
Verpuffungstemperaturen von Trinitrokresol.

Menge in mg	Erhitzungsgeschwindigkeit in °/Min.				
	5	10	20	35	55
17,0					0
18,5				0	0
19,4					283
19,7				0	
20,0					283
23,1			0	0	
23,9		0		277	
24,6			0	277	
25,4					279
26,7			0	273	
29,8		0	(269)		
30,8	0		267		
33,0		0	265	272	282
37,0		0			
37,8		(259)			
43,0		255			
53,0		253	255	267	277
100,0	248	252	255	267	278

Die gestrichelt gezeichnete einhüllende Kurve der Kurven gleicher Erhitzungsgeschwindigkeiten gibt die Verpuffungsgrenze an,

die bei den flüssigen und flüchtigen Stoffen eine etwas andere Bedeutung hat als bei den festen und nichtflüchtigen. Während bei den nichtflüchtigen Explosivstoffen bei Mengen unterhalb der Verpuffungsgrenze die nichtflüchtigen Oxydations- oder Zersetzungsprodukte vorhanden sind, so verdampft und zersetzt sich bei den

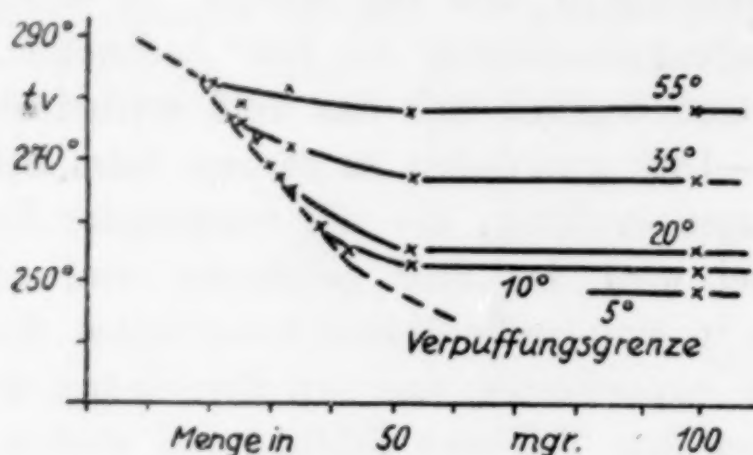


Fig. 12.

flüchtigen Explosivstoffen mit gasförmigen Zersetzungsprodukten alles während der Erhitzung bei den Mengen unterhalb der Verpuffungsgrenze.

Da das Trinitrokresol schon unterhalb seiner Verpuffungstemperatur einen merklichen Dampfdruck hat, so wird die Ver-

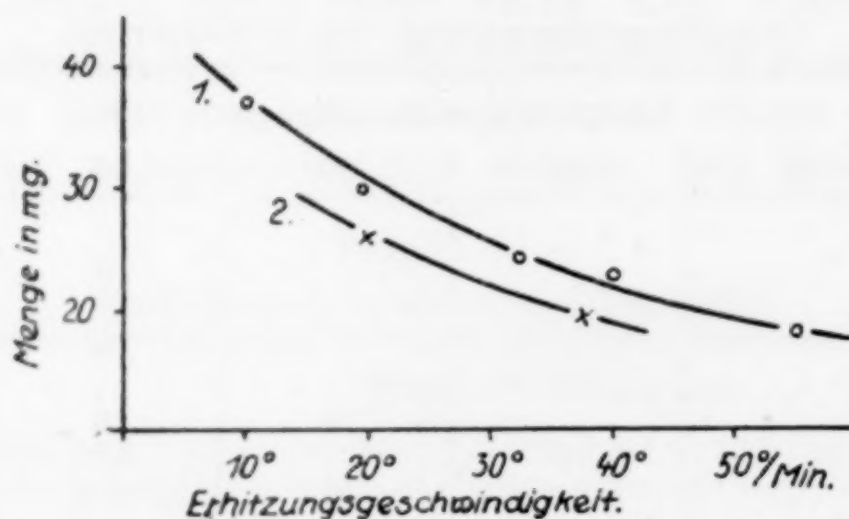


Fig. 13.

puffungsgrenze durch die Herabsetzung der Verdampfung erniedrigt. In Fig. 13 bezieht sich die Kurve 1 auf Versuche, bei denen das Verpuffungsgefäß (vgl. Fig. 1) mit einem Glimmerblättchen nur lose bedeckt war, die Kurve 2 auf Versuche, bei denen das Verpuffungsgefäß mit einer abgeschliffenen Glasplatte abgedeckt war, an der sich nur etwa der zehnte Teil des Trinitrokresols beim Erhitzen kondensierte.

Die Verpuffungstemperatur gleicher Mengen bei verschiedenen Erhitzungsgeschwindigkeiten gibt Fig. 14 wieder. Sie nimmt linear mit der Erhitzungsgeschwindigkeit zu.

Die Neigung der Geraden gegen die v -Achse wächst mit steigenden Mengen. Bei 287° und der Erhitzungsgeschwindigkeit von $71-75^\circ/\text{Minute}$ (extrapoliert) schneiden sich die Geraden. Bei dieser Erhitzungsgeschwindigkeit ist die Verpuffungstemperatur unabhängig von der Menge des Explosivstoffs.

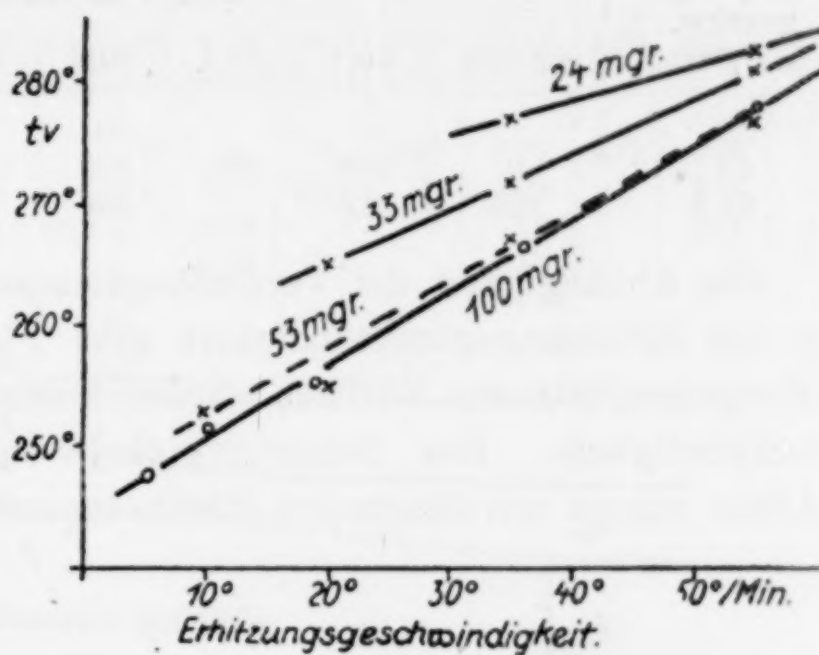


Fig. 14.

Die Abhängigkeit der gefundenen Verpuffungstemperaturen t_v von der Menge, m größer als 15 mg, und der Erhitzungsgeschwindigkeit v Grad/Minute kann beim Trinitrokresol durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:

$$t_v = 240 + \left(0,6 - \frac{3}{m - 15}\right)v + \frac{400}{m - 8}.$$

8. Pikrinsäure, Schmp. 122° .

Bei etwa 235° steigen in der geschmolzenen Pikrinsäure Gasblasen auf. Die Zersetzung verläuft von dieser Temperatur ab sehr stürmisch und steigert sich immer mehr bis zur Verpuffungstemperatur, die auch hier durch Entflammung, oft aber auch nur durch ein plötzliches Auftreten einer weißgelben Dampf- wolke von Zersetzungs- produkten angezeigt wird. Die gefundenen

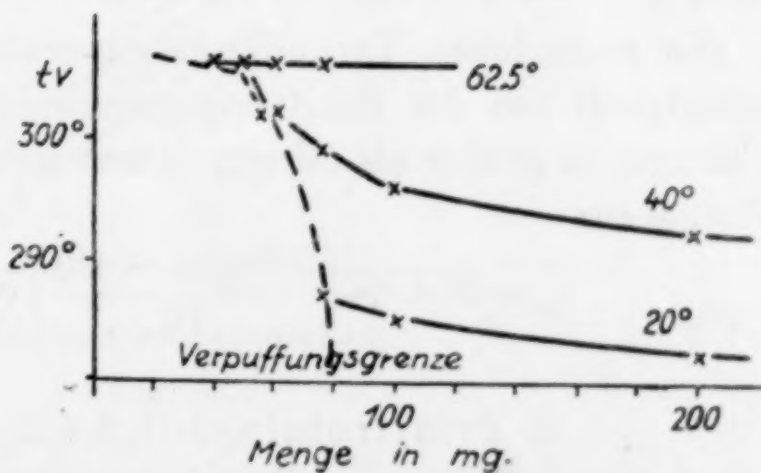


Fig. 15.

Verpuffungstemperaturen sind in Tabelle 13 und in Fig. 15 angegeben. Die Verpuffungsgrenze ist zwischen 40—75 mg festgelegt.

Tabelle 13.
Verpuffungstemperaturen von Pikrinsäure.

Erhitzungs- geschw. in °/Min.	Menge in Milligramm							
	40—41	50,8	55,7	60,2	68,0	76,1	100,2	200,2
20				0	0	287	285	281,5
40	0	306	302	302		299	296	292
62,5	306	306		306		306		(292)

Die Abhängigkeit der Verpuffungstemperaturen gleicher Mengen von der Erhitzungsgeschwindigkeit gibt Fig. 16 wieder. Die Verpuffungstemperaturen wachsen wieder linear an mit der Erhitzungsgeschwindigkeit. Der Neigungswinkel der Geraden gegen die v -Achse nimmt mit steigenden Pikrinsäuremengen zu, so daß sich die

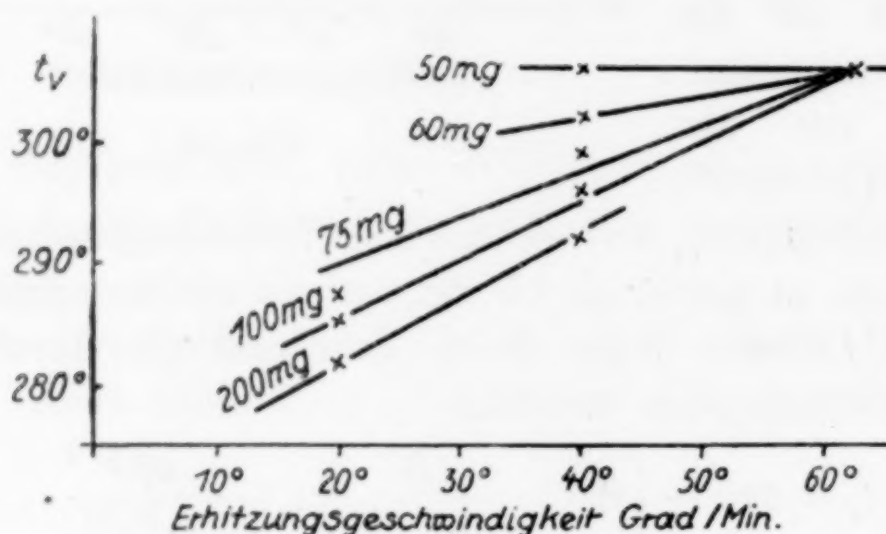


Fig. 16.

Geraden in einem Punkte schneiden, d. h. die Verpuffungstemperatur bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von etwa 62,5°/Minute ist unabhängig von der Menge und erreicht einen Wert von 306°.

Die gefundenen Verpuffungstemperaturen t_v der Pikrinsäure in Abhängigkeit von der Erhitzungsgeschwindigkeit v Grad/Minute und der Menge, m größer als 50 mg, lassen sich durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$t_v = 264 + \left(\frac{3 \log(m - 49)}{10} \right) v + \frac{625}{m - 35}.$$

9. Trinitrotoluol-(1,2,4,6), Schmp. 82°.

Die Gasentwicklung in dem geschmolzenen Trinitrotoluol beginnt bei etwa 285°. Die Verpuffung erfolgt wie beim Trinitrokresol unter Entflammung. Die Tabelle 14 und Fig. 17 geben die beobachteten Verpuffungstemperaturen wieder.

Tabelle 14.
Verpuffungstemperaturen von Trinitrotoluol.

Erhitzungs- geschw. in °/Min.	Menge in Milligramm											
	11,6	50,2	75	80,0	82	87,0	90,2	95,4	100,5	150	200,8	300,3
13											294	287
16	0	0			0	0	0	296	296	297	294	288
35			0		0	313	312		808		302	300
50			0	319		319			316		314	313
55		0				323			318			317

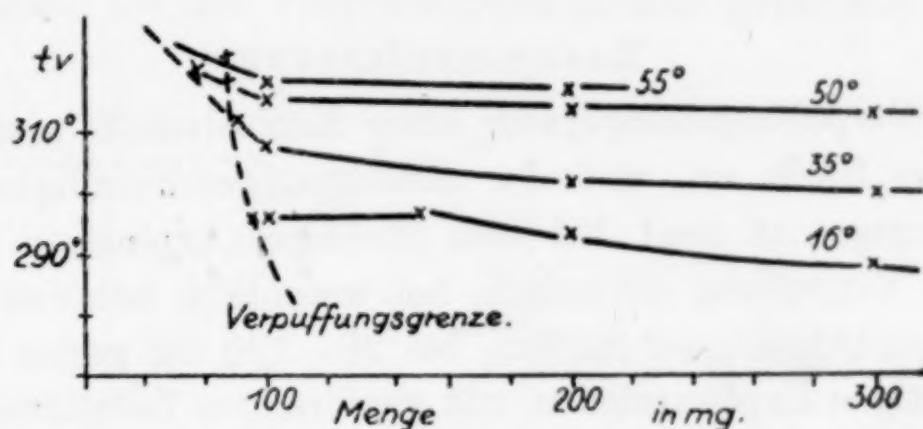


Fig. 17.

Die Verpuffungsgrenze des Trinitrotoluols liegt bei größeren Mengen als die aller anderen untersuchten Explosivstoffe, auch bei höheren Mengen als die der Pikrinsäure, welche fast dieselbe Verpuffungstemperatur hat wie das Trinitrotoluol, nämlich bei 75—95 mg

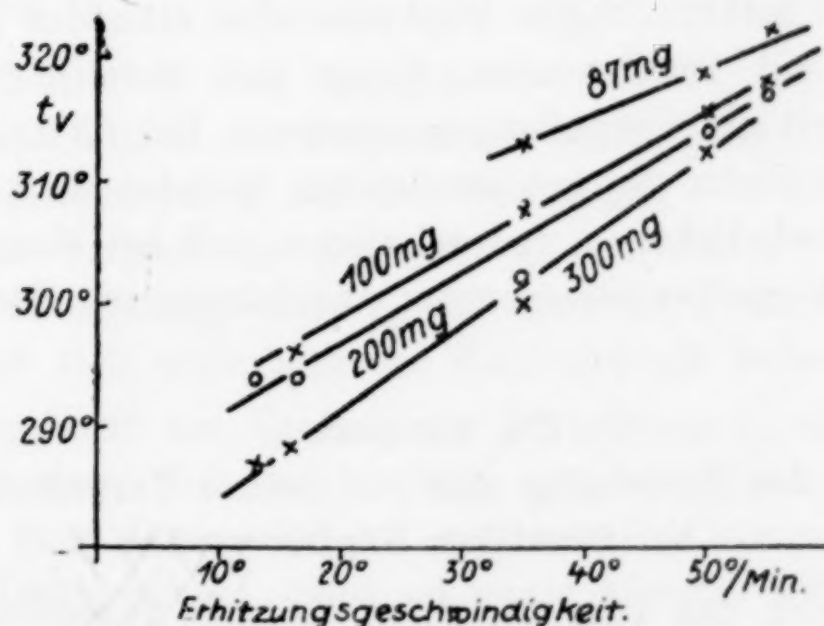


Fig. 18.

Die Verpuffungstemperaturen gleicher Mengen bei verschiedenen Erhitzungsgeschwindigkeiten nehmen mit diesen linear zu (vgl. Fig. 18).

Die Neigung der Geraden gegen die v -Achse wächst wieder mit steigenden Trinitrotoluolmengen. Die Erhitzungsgeschwindigkeit, bei

der die Verpuffungstemperatur (328° , extrapoliert), von der Menge des Stoffs unabhängig ist, liegt hier bei $72,5^{\circ}$ /Minute.

Die gefundenen Verpuffungstemperaturen t_v in Abhängigkeit von der Menge, m größer als 87 mg, und der Erhitzungsgeschwindigkeit v können durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:

$$t_v = 300 + \left(0,74 - \frac{10}{m - 55} \right) v - 6 \sqrt[4]{m - 87}.$$

Zusammenfassung.

Die Verpuffungstemperatur eines Explosivstoffs nimmt mit der Menge des Stoffs ab, mit der Erhitzungsgeschwindigkeit zu. Die Verpuffungsgrenze liegt bei den flüchtigen explosiven Stoffen, die vor ihrer Verpuffung schmelzen, bei wesentlich höheren Mengen als bei den nichtflüchtigen Stoffen, bei 20—100 mg gegen 0,4—10 mg. Bei flüchtigen Explosivstoffen mit gasförmigen Zersetzungsprodukten verdampft oder zersetzt sich der Stoff unterhalb der Verpuffungsgrenze, die nichtflüchtigen Explosivstoffe zersetzen und oxydieren sich unterhalb der Verpuffungsgrenze.

Die Abhängigkeit der Verpuffungstemperatur von der Erhitzungsgeschwindigkeit ist in den meisten Fällen eine lineare. (Ausnahme: Kaliumpikrat.) Für verschiedene Mengen laufen diese Geraden bei nichtflüchtigen Explosivstoffen einander parallel, und zwar sinkt mit zunehmender Menge bei derselben Erhitzungsgeschwindigkeit die Verpuffungstemperatur. Bei flüchtigen Explosivstoffen konvergieren die entsprechenden Geraden nach höheren Erhitzungsgeschwindigkeiten und schneiden sich bei einer Temperatur, bei der die Verpuffungstemperatur unabhängig von der Menge ist.

Die Temperatur

des Beginns der Zersetzung und die wahre Verpuffungstemperatur bei flüchtigen Explosivstoffen.

Führt man das Thermoelement bei der Anordnung der Fig. 1 von oben in das Erhitzungsgefäß bis in den Explosivstoff ein und nimmt dann eine Erhitzungskurve auf, so findet man für 300 mg Trinitrotoluol bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 20° /Minute die Kurve 2 der Fig. 19 und für dieselbe Menge und Erhitzungsgeschwindigkeit für das Trinitrokresol die Erhitzungskurve 2 der Fig. 20.

Die Kurven 1 beziehen sich auf eine Erhitzung bei derselben Anordnung, doch ohne den Explosivstoff. Bei der Temperatur des Punktes α schmelzen die beiden Stoffe. Die Temperatur des Beginns der Zersetzung liegt etwas unterhalb der Temperatur t_z . Durch die sich entwickelnde Reaktionswärme eilt die Temperatur im flüssigen Explosivstoff der der Kurve 1 voraus. Bei der Temperatur t_w setzt die Verpuffung ein. Die Differenz $t_w - t_0$ gibt an, um wieviel Grad die Temperatur des Explosivstoffs durch die sich entwickelnde Reaktionswärme bei der Verpuffungstemperatur gesteigert ist.

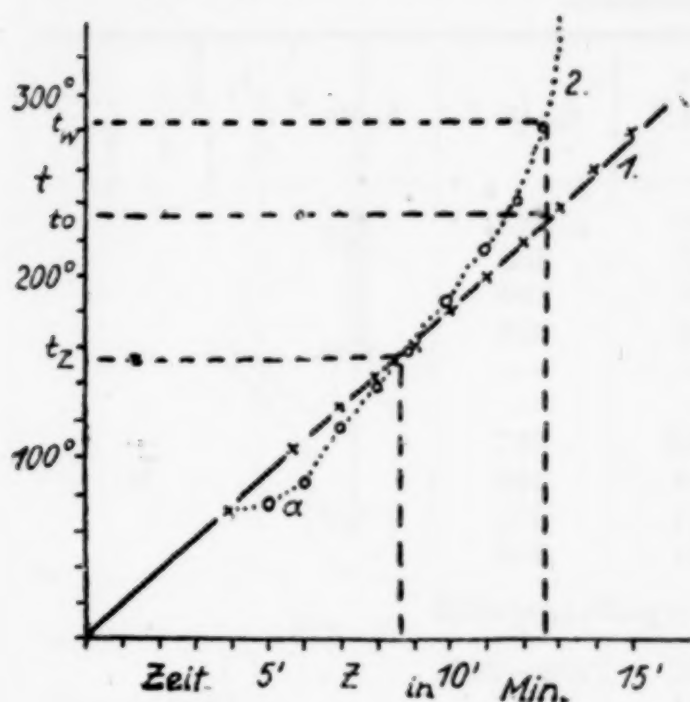


Fig. 19.

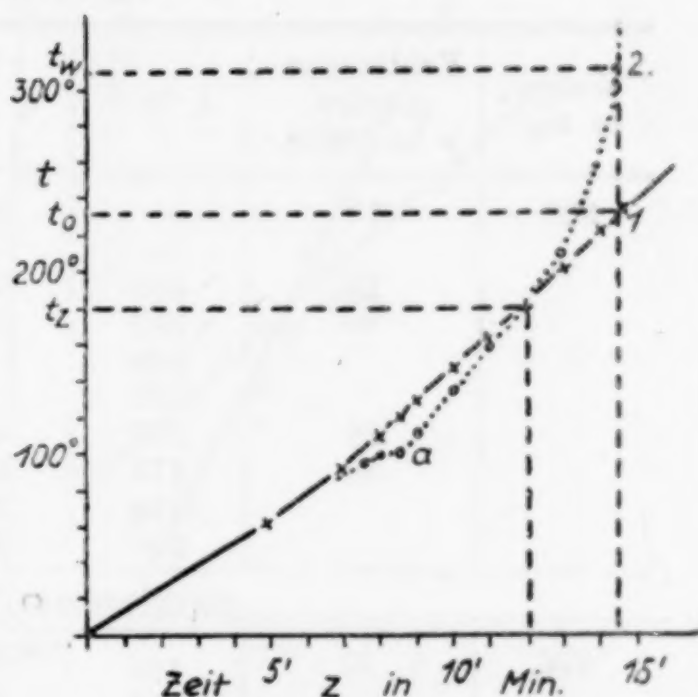


Fig. 20.

In der Tabelle 15 sind angegeben:

1. Die Temperaturen des Beginns der Zersetzung t_z ,
2. die Ofentemperatur t_0 bei der Verpuffung,
3. die wahre Verpuffungstemperatur t_w und
4. die Verpuffungstemperatur t_v , die beobachtet wurde, wenn das Thermoelement sich außerhalb des Explosivstoffs befand.

Die Temperatur des Beginns der Zersetzung t_z , die beim Trinitrotoluol bei etwa 150° liegt¹⁾, steigt mit der Erhitzungsgeschwindigkeit. Das liegt daran, daß bei größerer Erhitzungsgeschwindigkeit bei der Temperatur t_z noch so wenig zersetzt wird, daß alle Reaktionswärme vollkommen abgeführt wird. Die wahren Verpuffungstemperaturen t_w sind für die Erhitzungsgeschwindigkeiten von $5-20^\circ/\text{Minuten}$ ziemlich konstant 283° , bei höheren Erhitzungsgeschwindigkeiten wachsen auch sie an. Bei Erhitzungsgeschwindig-

¹⁾ Vgl. M. VEROLA, *Mem. Poudr. Salp.* 16 (1911/12), 40 (160°); R. C. FARMER, *Journ. Chem. Soc.* 117 (1920), 1432 (140°).

keiten von 30°/Minute fallen sie mit den früher beobachteten Verpuffungstemperaturen t_v zusammen, bei geringeren Erhitzungsgeschwindigkeiten liegen sie etwas tiefer. Der Grund hierfür liegt darin, daß beim Trinitrotoluol die freiwerdende Reaktionswärme mit der Temperatur langsam sich steigert. Infolgedessen wird die nähere Umgebung des Explosivstoffs auch die Temperatur des Stoffes selbst angenommen haben.

Tabelle 15.

a) Trinitrotoluol.

Menge in mg	Erhitzungs- geschw. v in °/Min.	t_s in °	t_0 in °	t_w in °	t_v in °		
300	10	—	240	282	287		
		—	—	283			
	20	150	235	280	289		
		153	246	283			
		150	—	—			
		153	—	—			
		190	254	287			
	30	175	253	299	300		
		190	264	300			
		200	264	302			

geschlossenes Verpuffungsgefäß

300	20	165	252	(290—300)	(Ausblaser)
		218	264	287	
		225	271	301	
		220	265	303	

b) Trinitrokresol

300	20	180	216	308	251
		178	238	308	
		183	234	308	
		185	240	310	

geschlossenes Verpuffungsgefäß

300	20	200	240	309	
-----	----	-----	-----	-----	--

Anders dagegen beim Trinitrokresol. Hier entwickelt sich innerhalb kurzer Zeit ($\frac{1}{2}$ —1 Minute) eine beträchtliche Reaktionswärme. Da der Wärmeaustausch sich innerhalb dieser kurzen Zeit nur unvollkommen vollzieht, so wird nur das Thermoelement, das sich im Stoff selbst befindet, den der Reaktionswärme entsprechenden Anstieg zeigen, liegt das Thermoelement außerhalb, so tritt Verpuffung ein, bevor es die Temperatur des Stoffs bei der Verpuffung erreicht hat. Die wahren Verpuffungstemperaturen liegen deshalb etwa 50° höher als die, welche das Thermoelement anzeigt, wenn

es sich außerhalb des Trinitrokresols befindet (vgl. Tabelle 15b). Die Temperatur des Beginns der Zersetzung t_z liegt beim Trinitrokresol bei etwa 180° .

Die in geschlossenen Gefäßen von der Form, wie sie Fig. 21 zeigt, erhaltenen Verpuffungs- und Zersetzungstemperaturen lagen fast immer höher als die in offenen Gefäßen bestimmten.

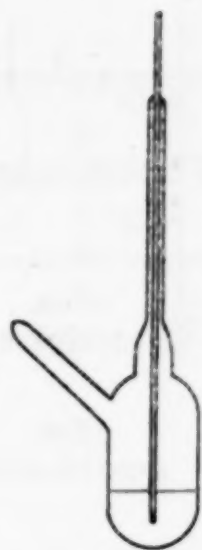


Fig. 21.

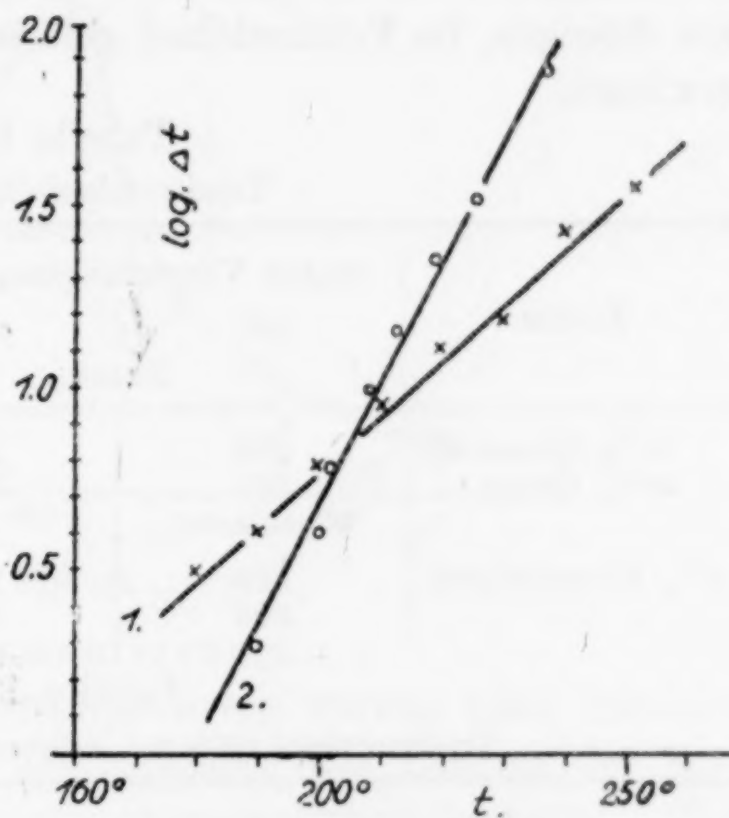


Fig. 22.

Die Temperaturerhöhung Δt der Erhitzungskurven 2 gegen die Erhitzungskurven 1 ist proportional der zersetzten Menge des Explosivstoffs. Es ist also zu erwarten, daß Δt von der Temperatur ebenso logarithmisch abhängt wie die Reaktionsgeschwindigkeit, daß also folgende Gleichung gilt:

$$\log \Delta t = at + b.$$

Trägt man $\log \Delta t$ in Abhängigkeit von der Temperatur t auf, so muß man eine Gerade erhalten. Dies trifft auch zu, wie die Geraden der Fig. 22 zeigen. Die Gerade 1 bezieht sich auf Trinitrotoluol, die Gerade 2 auf Trinitrokresol.

Die flüchtigen Explosivstoffe bilden bei der Zersetzung hauptsächlich gasförmige Produkte. Entstehen bei der Erhitzung jedoch auch flüssige Zersetzungsprodukte, so müßte, nachdem durch längeres Erhitzen auf eine konstante Temperatur die flüssigen Zersetzungsprodukte sich angereichert haben, die Verpuffungstemperatur höher liegen, als wenn der Stoff direkt bis zur Verpuffungstemperatur er-

hitzt wird. Mit 300 mg Trinitrotoluol wurden die Versuche der Tabelle 17 ausgeführt. Zuerst wurde der Stoff bei 160 oder 180° gehalten und darauf mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 20°/Minute bis zur Verpuffung erhitzt. Die so gefundenen Verpuffungstemperaturen liegen bedeutend höher als 283°, die Verpuffungstemperatur, die sich bei direkter Erhitzung mit einer Geschwindigkeit von 20°/Minute ergibt. Damit ist die Anwesenheit von flüssigen, im Trinitrotoluol gelösten Zersetzungsprodukten nachgewiesen.

Tabelle 16.
Trinitrotoluol (300 mg).

Zusatz	wahre Verpuffungstemp. in °		Verpuffungsgefäß
	mit Zusatz	ohne	
25% Quarz	305	283	offen
50% Quarz	305 (Ausblaser)	301	geschlossen
5% Phenanthren	299	283	offen
	308	300	geschlossen

Tabelle 17.
Trinitrotoluol (300 mg, offenes Verpuffungsgefäß).

Erhitzung	t_w in °	t_w in °
20 Minuten auf 160°	287	283
35 Minuten auf 180°	295	

Auch indifferenten Stoffe, nicht gelöste oder gelöste wie Phenanthren, wirken ebenfalls die Verpuffungstemperatur erhöhend, wie aus Tabelle 16 zu ersehen ist.

Auch folgende Beobachtungen weisen darauf hin, daß sich außer den gasförmigen Zersetzungsprodukten noch flüssige bilden. Erhitzt man eine Probe Trinitrotoluol 6 Stunden auf 198°, so bilden sich gelbbraune Dämpfe, Stickoxyde, und in geringer Menge ein farbloses Kondensat. Der Rückstand war rotbraun gefärbt und enthielt neben noch verpuffungsfähigem Trinitrotoluol einen durch kalten Alkohol extrahierbaren Stoff, der sich aus seiner Lösung in langen, farblosen Kristallen ausschied.

Die Zersetzungsprodukte beschleunigen die Zersetzung des Trinitrotoluols, wie aus folgendem Versuch zu ersehen ist. 150 mg Trinitrotoluol wurden in einem geschlossenen Gefäß, an das ein Manometer angeschlossen war, 8 Stunden auf 198° erhitzt und die

Druckzunahme am Manometer beobachtet. Die Druckzunahme pro Minute in Abhängigkeit von der Zeit z ist in Fig. 23 dargestellt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit $\Delta p / \Delta z$ steigt zuerst an, um dann nach 120 Minuten abzufallen. Die flüssigen Zersetzungsprodukte beschleunigen also die Zersetzung des Trinitrotoluols.

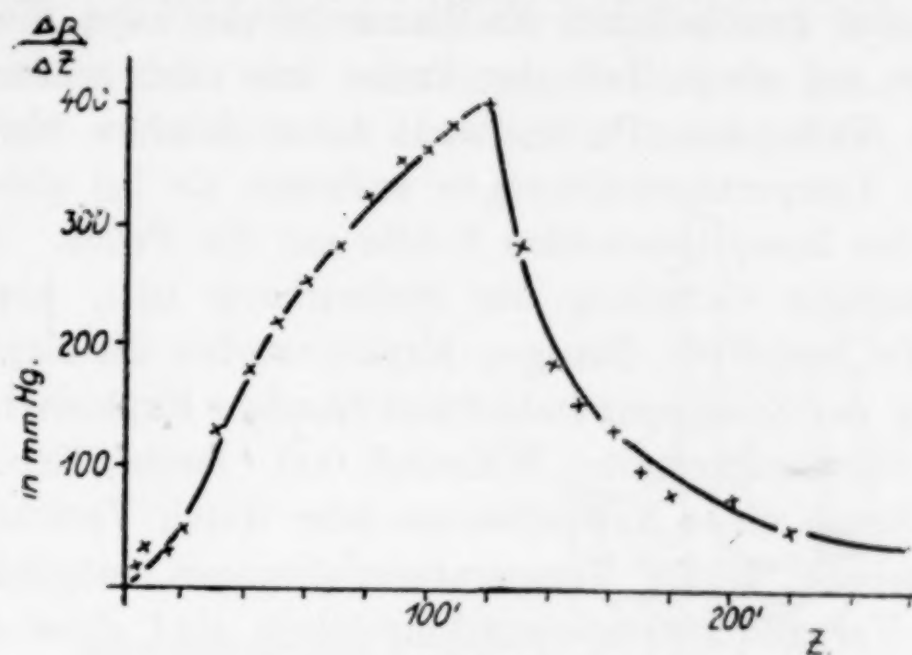


Fig. 23.

Zusammenfassung.

Durch Aufnahme von Erhitzungskurven wurden beim Trinitrotoluol und Trinitrokresol die Temperaturen des Beginns der Zersetzung und die wahren Verpuffungstemperaturen bestimmt. Die Temperatur des Beginns der Zersetzung des Trinitrokresols liegt bei 180° , die des Trinitrotoluols bei 150° . Die wahre Verpuffungstemperatur des Trinitrokresols liegt etwa $30\text{--}50^\circ$ höher als die gewöhnlich beobachtete. Die in geschlossenen Gefäßen beobachteten wahren Verpuffungstemperaturen liegen stets höher wie die in offenen Gefäßen. Durch längeres Erhitzen auf konstante Temperatur wird die Verpuffungstemperatur des Trinitrotoluols durch Entstehung von Zersetzungsprodukten erhöht.

Zur Schlagempfindlichkeit der Explosivstoffe.

Die Schlagempfindlichkeit von explosiven Gasmischungen kann, wie FALK¹⁾ gezeigt hat, darauf zurückgeführt werden, daß bei der adiabatischen Kompression des Gasmisches die Temperatur so hoch steigt, daß sie die Temperatur erreicht, bei der die Mischung beim Erhitzen unter konstantem Druck explodiert. Diese Temperatur kann bestimmt werden durch Erhitzen des Gasmisches in zugeschmolzenen Glaskugeln oder durch Strömen eines Gases durch ein Rohr, dessen Temperatur langsam ansteigt.

¹⁾ FALK, *Ann. d. Phys.* 24 (1907), 450.

Bei flüssigen und festen Explosivstoffen ist die durch den Stoß oder Schlag bewirkte Temperatursteigerung bei gleichmäßiger adiabatischer Kompression, bei der sich die Drucksteigerung gleichmäßig auf alle Teile des Explosivstoffes verteilt, so gering, daß die Verpuffungstemperatur des betreffenden Stoffes nicht erreicht werden kann. Bei der gewöhnlichen Fallhammerprobe kann die Wirkung des Schlages auf einen Teil der Probe sehr viel größer sein, als auf andere Teile der Probe, und daher können viel stärkere adiabatische Temperaturerhöhungen auftreten als bei gleichmäßiger Verteilung der komprimierenden Kräfte auf die Probe. Aber auch bei gleichmäßiger Verteilung der Stoßwirkung tritt, wie noch zu zeigen ist, bei mehreren flüssigen Explosivstoffen die Explosion ein. Die Deutung der Schlagempfindlichkeit flüssiger Explosivstoffe macht besondere Schwierigkeiten. Während bei festen Explosivstoffen durch den Bruch eines Kristallkornes oder durch Verschiebung auf einer Gleitebene lokale Temperaturerhöhungen möglich werden, welche die Verpuffungstemperatur erreichen, sind diese Annahmen zur Deutung der Schlagempfindlichkeit flüssiger Explosivstoffe nicht zulässig. Für flüssige Explosivstoffe müßte man einen besonders reaktionsfähigen Zustand (Anregungszustand), hervorgerufen durch den Schlag, annehmen. Läßt man solche Zustände für Flüssigkeiten zu, so wird man auch geneigt sein, sie für feste Stoffe zuzulassen.

Im folgenden sind einige Versuchsreihen durchgeführt worden, um über folgendes Auskunft zu erhalten.

1. Vermag ein Stoß, der sich gleichmäßig in einer explosiven Flüssigkeit verteilt, die Explosion hervorzurufen?

2. Besteht zwischen plötzlicher hydrostatischer Kompression eines festen Explosivstoffes und der Übertragung des Stoßes durch feste Körper auf den festen Explosivkörper ein Unterschied?

3. Bekanntlich kann durch Reiben im Mörser ein Teil der festen Explosivstoffe zur Explosion gebracht werden. Bei einer zufällig angestellten Beobachtung ergab sich, daß während des Ausfließens von Trinitrotoluol durch eine enge Öffnung, der sich reibende Teil des Stoffes verpuffte. Diese Beobachtung gab Veranlassung zur Anstellung von Versuchen über die Ausflußgeschwindigkeit von kristallisierten Explosivstoffen bei Temperaturen dicht unterhalb ihrer Schmelzpunkte. Es konnte hierbei festgestellt werden, daß die Explosion auch bei Ausflußgeschwindigkeiten von 3—6 mm/Minute nicht erfolgte.

1. Um zu zeigen, daß ein Stoß, der sich gleichmäßig in der explosiven Flüssigkeit verteilt, die Explosion hervorrufen kann, wurde von der Zunahme der Stoßempfindlichkeit mit wachsender Temperatur Gebrauch gemacht¹⁾, da bei zu tiefer Temperatur man Stöße von zu großer lebendiger Kraft anwenden muß. In einem Stahlrohr *A* (vgl. Fig. 24) wurde der Explosivstoff *B* im festen Zustand hineingebracht und zusammengedrückt, der gut eingeschliffene Stahlstempel *c* bis dicht an den Stoff *B* herangeführt, die Bohrung

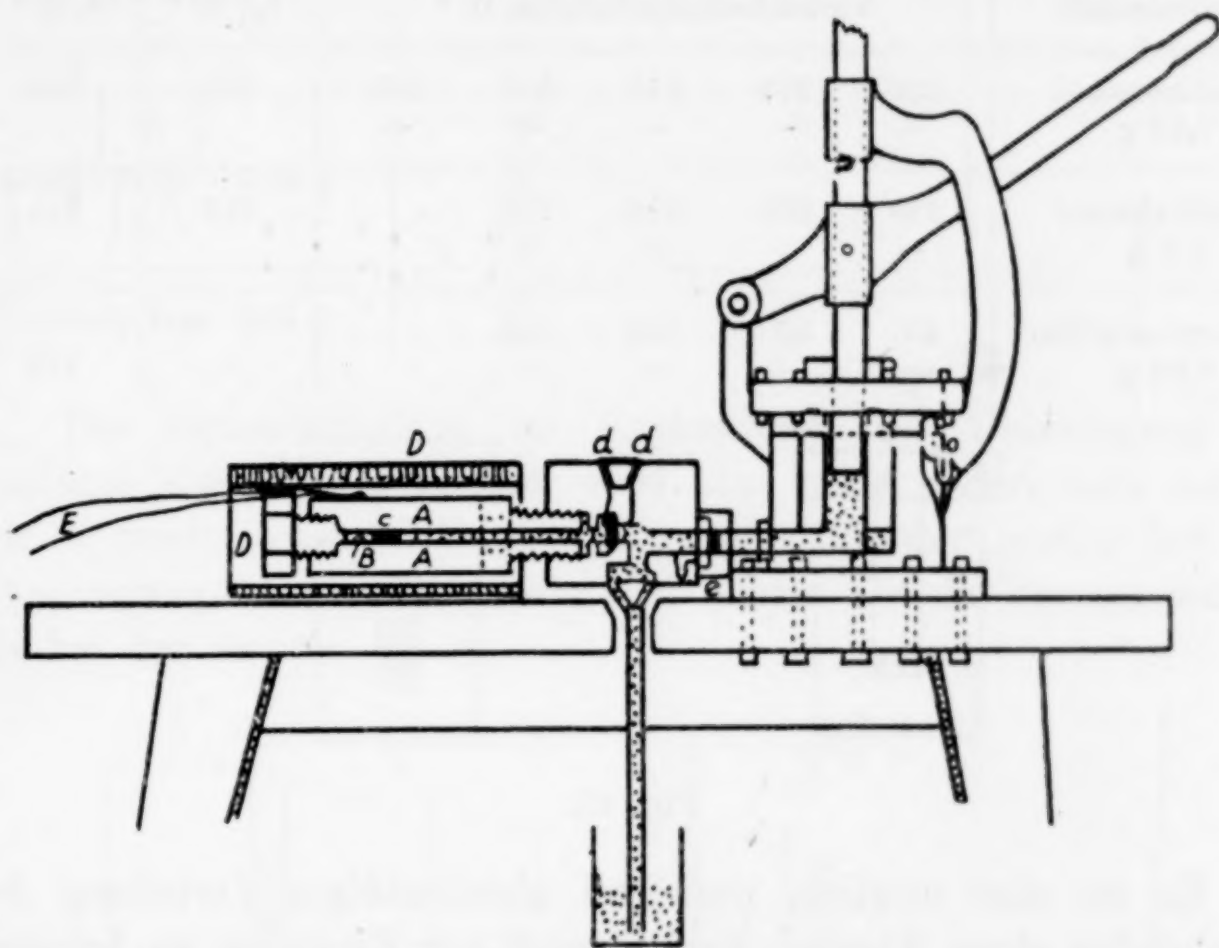


Fig. 24.

mit Öl gefüllt und das Stahlrohr an die Druckpumpe angeschraubt. Die Druckpumpe gestattet mit der Hand durch rasches Herunterdrücken des Hebelarmes mit einem Kolbenstoß den Druck um etwa 500 kg/cm² zu erhöhen. Erhitzt wurde das Stahlrohr in dem elektrischen Ofen *D*, die Temperatur wurde mittels eines Ni-CrNi-Thermoelementes *E*, das dicht an das Stahlrohr anlag, gemessen.

Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 18 wiedergegeben. Erfolgte bei der Versuchstemperatur die Explosion nicht, so ist unter die betreffende Temperatur ein —-Zeichen gesetzt, erfolgte sie, was an einem Herausspritzen des Drucköls aus den Dichtungen der Druckpumpe bei *d* erkannt wurde, so ist unter die betreffende Temperatur ein +-Zeichen geschrieben.

¹⁾ Vgl. BRUNSWIG, Explosivstoffe (1923), Seite 12—13.

In der Tabelle 18 gibt die Temperatur t_{st} die Temperatur an, oberhalb der durch den Stoß Explosion eintritt, die Verpuffungstemperatur t_v ist diejenige Temperatur, bei der beim Erhitzen des Explosivstoffes mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 5°/Minute, die auch bei den Druckversuchen eingehalten wurde, die Verpuffung in offenen Gefäßen eintritt.

Tabelle 18.

Explosivstoff	Versuchstemperaturen in °					t_{st} in °	t_v in °
Trinitrotoluol 0,84 g	230 —	238 —	245 —	257 +	260 +	257	283
Trinitrokresol 1,0 g	194 —	200 —	210 +	218 +		210	245
Knallquecksilber 0,09 g	65 —	80 —	100 —	116 —		—	140

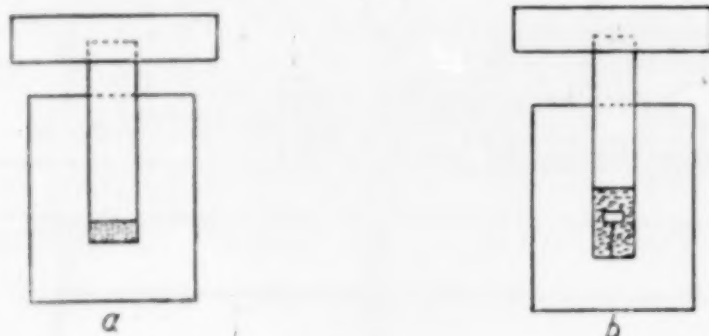


Fig. 25.

Es ist also möglich, auch bei gleichmäßiger Verteilung des Druckstoßes einen flüssigen Explosivstoff zur Explosion zu bringen.

2. Der Einfluß der Druckübertragung auf den festen Explosivstoff wurde in folgender Weise untersucht. In Fig. 25a ist der Explosivstoff unter einen eingeschlifenen Stempel gebracht, in Fig. 25b befindet er sich in Form einer Pastille in Quecksilber, in dem die Pastille durch Eisendrähte in zentraler Lage gehalten wurde.

Die Stempel wurden mit einem Fallhammer geschlagen, dessen Fallbär 10 kg wog, und dessen Fallhöhe variiert werden konnte. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 19 wiedergegeben. Bei direkter Stoßübertragung, Anordnung der Fig. 25a, trat bei 15° bei den in der Tabelle angegebenen Fallhöhen Explosion ein, (+) bei der indirekten Übertragung des Stoßes, Anordnung der Fig. 25b, konnte in keinem Falle eine Explosion beobachtet werden. Bei größeren Fallhöhen als 130 cm konnte nicht mehr entschieden

werden, ob eine Explosion stattfand oder nicht, da der Krach, den der Fallhammer verursachte, den der Explosion übertönen konnte.

Tabelle 19.

Explosivstoff	Fallhöhe cm	Direkte Über- tragung	Indirekte Über- tragung
Actylensilber 0,01 – 0,03 g	12	+	—
	20	+	—
	55	+	—
	130		—
	170		?
Bleiazid 0,01 – 0,02 g	10	+	—
	20	+	—
	80	+	—
	130		?
Kaliumpikrat 0,02 g	20	+	—
	90	+	—

Die Druckverteilung im Explosivstoff bei Übertragung des Schlages durch feste Körper wird eine ganz andere sein als bei der hydrostatischen Schlagübertragung. Bei der ersten Art der Übertragung können lokal sehr viel höhere Drucke erzeugt werden als bei der zweiten.

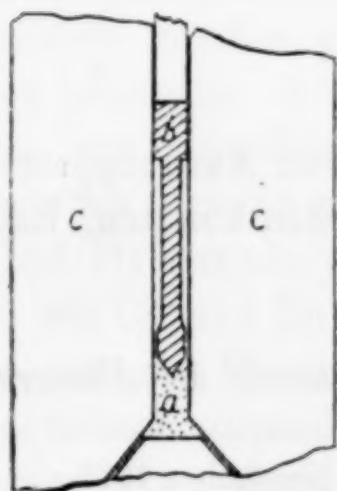


Fig. 26.

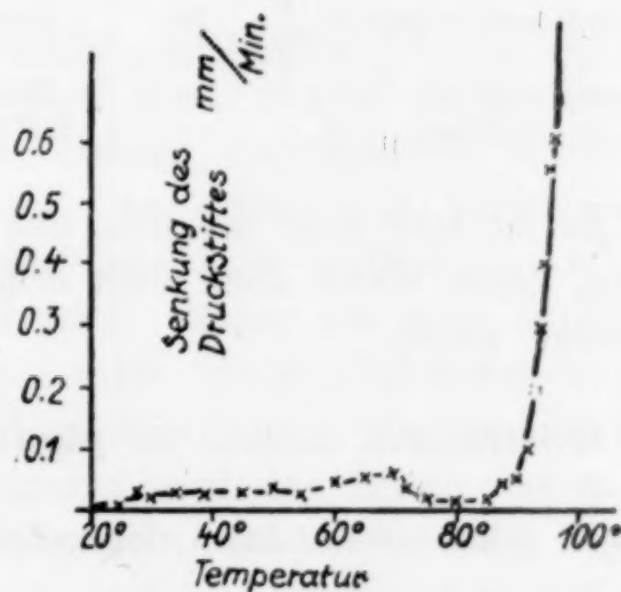


Fig. 27.

3. Die Frage, ob die Reibung beim Ausfluß kristallisierter Explosivstoffe die Explosion begünstigt, wurde in folgender Weise untersucht. Der Explosivstoff *a* (Fig. 26) wurde in ein Stahlrohr *c* unter einen stählernen Druckstift *b* gebracht. Das Stahlrohr konnte in ein Bad von bestimmter Temperatur gebracht werden. Auf den Druckstift wurde durch einen Hebelarm mittels einer Übertragung

ein bestimmter Druck ausgeübt. Die Senkung des Hebelarmes während des Ausflusses des Stoffes als Röhre zwischen dem Druckstift und der Wandung der Stahlröhre konnte gemessen werden und hieraus die Ausflußgeschwindigkeit abgeleitet werden. Fig. 27 gibt die scheinbare Ausflußgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für Trinitrokresol bei einem Druck von 2250 kg/cm². Von etwa 30—70° sind ziemlich konstante Senkungen des Druckstiftes zu beobachten, die zwischen 70 und 90° abnehmen, weil bei diesen Temperaturen die im Preßstück enthaltenen Luftblasen schon zusammengedrückt sind. Von 90° an beginnt die schnelle Zunahme der Ausflußgeschwindigkeit, die die Apparatur bis zu 7 mm/Min. zu messen erlaubte. In der Tabelle 20 sind die Schmelzpunkte, die Drucke bei denen, und die Temperaturen, bis zu denen der Ausfluß der Stoffe verfolgt wurde, nebst den erreichten höchsten Ausflußgeschwindigkeiten angegeben.

Tabelle 20.

Explosivstoff	Schmelzpunkt in °	Druck kg/cm ²	Temp. °C	Höchste Ausflußgeschw. mm/Min.
Trinitrotoluol	82	2450	77	3,70
Trinitrokresol	102	2250	99	3,27
2,4-Dinitrochlorbenzol .	50	1920	53	6,54
Kaliumpikrat	—	2020	76	0
Knallquecksilber	—	25270	93	0

Es ist sehr wohl möglich, daß bei höheren Ausflußgeschwindigkeiten, deren Werte aber nicht ermittelt werden konnten, Explosion eintreten würde.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. November 1927.

Über die Einwirkung von Säuren auf Metalle unter erhöhtem Druck.

Von G. TAMMANN und K. BOCHOW.

Mit 6 Figuren im Text.

Die Möglichkeit, Metalle, die erheblich unedler sind als Wasserstoff, durch Wasserstoff bei höheren Drucken zu fällen, ist bestritten worden, weil solche Drucke unerreichbar hoch liegen. Andererseits haben die Versuche von NERNST und TAMMANN¹⁾ sowie von IPATJEW²⁾ gelehrt, daß die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in Säure mit wachsender Wasserstoffkonzentration, die sich in geschlossenen Gefäßen von selbst herstellt, außerordentlich abnimmt und praktisch auf den Nullwert sinkt.

Ferner hat IPATJEW³⁾ gezeigt, daß Wasserstoff bei Drucken von 100 bis 190 Atm. und bei Temperaturen von 160° bis 250° Metalle, die edler sind als Wasserstoff — Hg, Cu und Bi — aus ihren Lösungen als Metalle abscheidet, aber auch Pb, Ni und Co, die erheblich unedler als Wasserstoff sind, werden durch Wasserstoff aus Lösungen ihrer Nitrate, Sulfate und Chloride schon bei Drucken von ungefähr 200 Atm., besonders aus verdünnteren Lösungen als Metalle gefällt, wobei allerdings auch noch basische Salze und Hydroxyde sich abscheiden. Sogar die noch unedleren Metalle wie Cd und Zn werden aus ihren Nitrat- und Sulfatlösungen in sehr geringen Mengen neben basischen Salzen, Oxyden und Sulfiden metallisch abgeschieden; dagegen wird das Eisen, das in der Spannungsreihe zwischen Cd und Zn steht, nur in Form von Oxyden und Sulfiden abgeschieden; ebenso scheidet Wasserstoff aus den Lösungen der Mangan- und Magnesiumsalze nur Hydroxyde und Sulfide ab.

Die Abscheidung der Metalle, die unedler als Wasserstoff sind, durch Wasserstoff bei erhöhter Temperatur, braucht nicht als eine

¹⁾ NERNST und TAMMANN, *Z. phys. Chem.* 9 (1892), 1.

²⁾ IPATJEW, *Bull. de l'Acad. des Sciences de Russie* 1918, S. 1.

³⁾ IPATJEW, *Ber.* 42 (1909), 2078; 44 (1911), 1755 und 3452; 45 (1912), 3226; 56 (1923), 1663; 95 (1926), 1512.

Substitutionsreaktion das Metallions durch Wasserstoff aufgefaßt zu werden, sie könnte auch als Reduktion des in Lösung befindlichen Hydroxyds angesprochen werden. IPATJEW¹⁾ bemerkte, daß die Hydroxyde und Oxyde von Ni, Cu, Bi und Pb unter Wasser durch Wasserstoff zu Metall reduziert werden, allerdings erst bei höheren Temperaturen, als die Fällung der Metalle aus ihren Salzlösungen erfolgte.

Das Potential einer Platin-Wasserstoffelektrode wird mit wachsendem Druck p unedler.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p}{p=1}.$$

Bei einer Drucksteigerung von $p = 1$ bis $p = 3000 \text{ kg/cm}^2$ beträgt $E - E_0$ bei 18° 0,089 Volt.²⁾

Gleichgewicht zwischen einer Wasserstoffelektrode und einer Metallelektrode, die in eine Mischung von Säure und Salz des betreffenden Metalls tauchen, würde dann bestehen, wenn das Potential der Wasserstoffelektrode gleich wird dem des Metalls. Da das Potential der Wasserstoffelektrode bei der Drucksteigerung auf 3000 kg/cm^2 nur um 0,089 Volt unedler wird, so könnte nicht einmal das dem Wasserstoff in der Spannungsreihe benachbarte Zinn, dessen Potential um 0,1 Volt unedler ist, mit der Platin-Wasserstoffelektrode bei Drucken unter 3000 kg/cm^2 ins Gleichgewicht kommen, wenn das Zinn sein Potential in der betreffenden Lösung bis 3000 kg/cm^2 beibehält. Die Bedingung, daß das Metall in Berührung mit Wasserstoff unter höherem Druck sein Potential unverändert erhält, trifft aber nicht zu; infolgedessen darf man auch nicht die Gleichgewichtsdrucke der Metalle, die mit Wasserstoff im Gleichgewicht sind, nach der Formel

$$\frac{\Delta E}{0,029} = \log \frac{p}{p=1}$$

berechnen. ΔE bedeutet die Differenz des Potentials eines Metalles, in dessen Lösung von Normalkonzentration seiner Ionen minus dem der Normalwasserstoffelektrode, P die Lösungstension des Metalles und p den Druck an der Normalwasserstoffelektrode. Man gelangt dann, wie W. OSTWALD zeigte³⁾, für die Metalle, die unedler als

¹⁾ IPATJEW, *Ber.* 42 (1909), 2088.

²⁾ TAMMANN UND DIEKMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 150 (1923), 129.

³⁾ W. OSTWALD, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* 2 (1893), 904.

Wasserstoff sind, zu außerordentlichen Drucken, für Zink zu $3 \cdot 10^{25}$ Atm. und für Metalle, die edler als Wasserstoff sind, zu außerordentlich kleinen Drucken, für Kupfer zu $2 \cdot 10^{-13}$ Atm.

IPATJEW¹⁾ brachte Zink und Salzsäure in ein druckfestes Gefäß und beobachtete den Anstieg des Druckes durch die Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Zeit. Die nach etwa einem Tage erreichten Enddrücke änderten sich im Laufe von 20 bis 100 Tagen nicht mehr erheblich und lagen für Auflösungsversuche, bei denen das Zink von fremden Metallen nicht berührt wurde, bei 300 bis 700 Atm. Wenn das sich lösende Zink mit Kupfer in Berührung war, so stellte sich der betreffende Enddruck viel schneller her und lag bei 1100 Atm.

Die Einstellung des sich mit der Zeit nicht mehr ändernden Druckes könnte darauf zurückgeführt werden, daß das unter Wasserstoffentwicklung sich lösende Metall von einer Wasserstoffschicht umkleidet wird, welche die Berührung von Metall und Säure verhindert. Andererseits ist es auch möglich, daß das Metall sich mit Wasserstoff belädt, und daß hierbei sein Potential so edel wird, daß die Säure auf das Metall nicht mehr wirkt.

Um hierüber Aufklärung zu erlangen, mußten die Potentiale des Metalls und der Widerstand zwischen Metall und Elektrolyt gemessen werden, und zwar in dem Zustande des Metalles, in dem es nicht mehr merklich Wasserstoff aus der es umgebenden Säure entwickelt.

Das Versuchsverfahren.

Das zu untersuchende Metallstäbchen *M* wurde in Gummistopfen *G* in das mit Säurelösung gefüllte Gefäß eingesetzt. Hierbei entwickelte sich Wasserstoff, der einen Teil der Säure aus dem Gefäß drückte. Nachdem die Berührung der Säurelösung mit dem Metallstabe unterbrochen worden war, wurde das Gefäß in ein Rohr mit Quecksilber geschoben und in eine druckfeste Stahlbombe gebracht. Der Metallstab wurde durch den Draht *B* mit der isolierten metallischen Durchführung des Verschlußstückes des druckfesten Gefäßes verbunden. Die Stromleitung aus der Glasröhre mit Quecksilber in das Quecksilber der Stahlbombe



Fig. 1.

¹⁾ IPATJEW, *Bull. de l'Acad. des Sciences de Russie*, 1918, S. 1.

wurde durch den Pt-Draht *D* vermittelt. Durch die Bohrung *A* führte ein Kanal zur Hochdruckpumpe. Die zu den Messungen nötigen Meßströme wurden durch die Wand der Stahlbombe und durch die isolierte Zuführung *B* geleitet. Steigert man ein wenig den Druck, so kommt die Säure mit dem Metall in Berührung, und die Wasserstoffentwicklung beginnt, wodurch der Druck langsam ansteigt.

Das Potential des Metalls gegen Quecksilber wurde sowohl während der selbsttätigen Drucksteigerung durch die Wasserstoffentwicklung als auch nach willkürlichen Erhöhungen des Druckes gemessen. Dasselbe gilt auch vom Widerstand.

Die Versuchsergebnisse.

a. Die Drucksteigerung durch Wasserstoffentwicklung.

Die Drucksteigerung durch den sich entwickelten Wasserstoff bei 30° ist in Abhängigkeit von der Zeit in Figur 2 dargestellt.

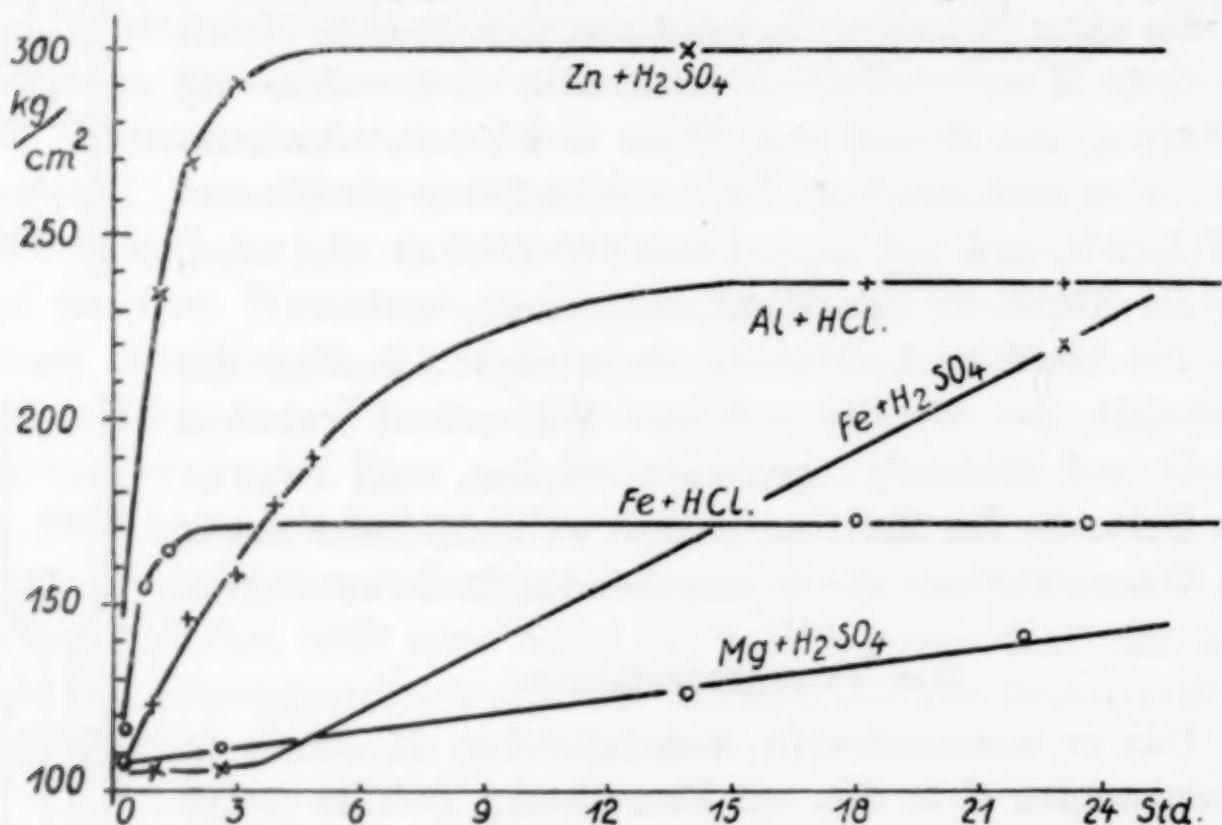


Fig. 2.

Es wirkten auf Zn, Al und Fe 1-molare Schwefelsäure oder 1-molare Salzsäure und auf Mg 0,1-molare Schwefelsäure. Die Auflösungsgeschwindigkeit von Zink war erheblich größer als bei den Versuchen von IPATJEW in Abwesenheit edlerer Metalle, weil die Säure geringe Mengen Hg gelöst hatte, und durch Fällung des Quecksilbers am Zink eine erhebliche Beschleunigung der Auflösungsgeschwindigkeit verursacht wurde. In der folgenden Tabelle ist angegeben, nach welchen Zeiten die fast unveränderlichen Enddrucke sich einstellen.

Tabelle 1.

$t = 30^\circ$.

Metall und Säure	Enddruck kg/cm^2	Zeitdauer bis zur Erreichung des Enddrucks
Al + H_2SO_4	400 kg	10 Stunden
Zn + H_2SO_4	300 kg	5 "
Fe + H_2SO_4	300 kg	3 Tage
Al + HCl	240 kg	18 Stunden
Fe + HCl	100 kg	5 "
Cd + HCl	über 150 kg	über 3 Tage

b) Die Änderung des Potentials des Metalls und die Widerstandsänderung bei der Wasserstoffentwicklung.

1. Zn und Schwefelsäure.

In Figur 3 ist für die Einwirkung von 1-molarer H_2SO_4 auf Zn bei 15° die Steigerung des Druckes ($p = \text{Kurve}$), die Abnahme der Spannung ($E = \text{Kurve}$) und die Zunahme des Widerstandes ($\Omega = \text{Kurve}$) in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

Die ursprüngliche Spannung des Zinks gegen Quecksilber ist 1,38 Volt. Bei der Wasserstoffentwicklung unter Drucksteigerung fällt die Spannung zuerst sehr schnell, dann langsamer und erreicht nach 2 Tagen einen ziemlich unveränderlichen Wert, der um 0,43 Volt edler ist als die Spannung der Wasserstoffelektrode gegen Quecksilber unter dem konstanten Endwert des Druckes, der sich durch Wasserstoffentwicklung eingestellt hat. Der Widerstand nimmt hierbei auf das Dreifache zu, weil Wasserstoffionen durch Zinkionen

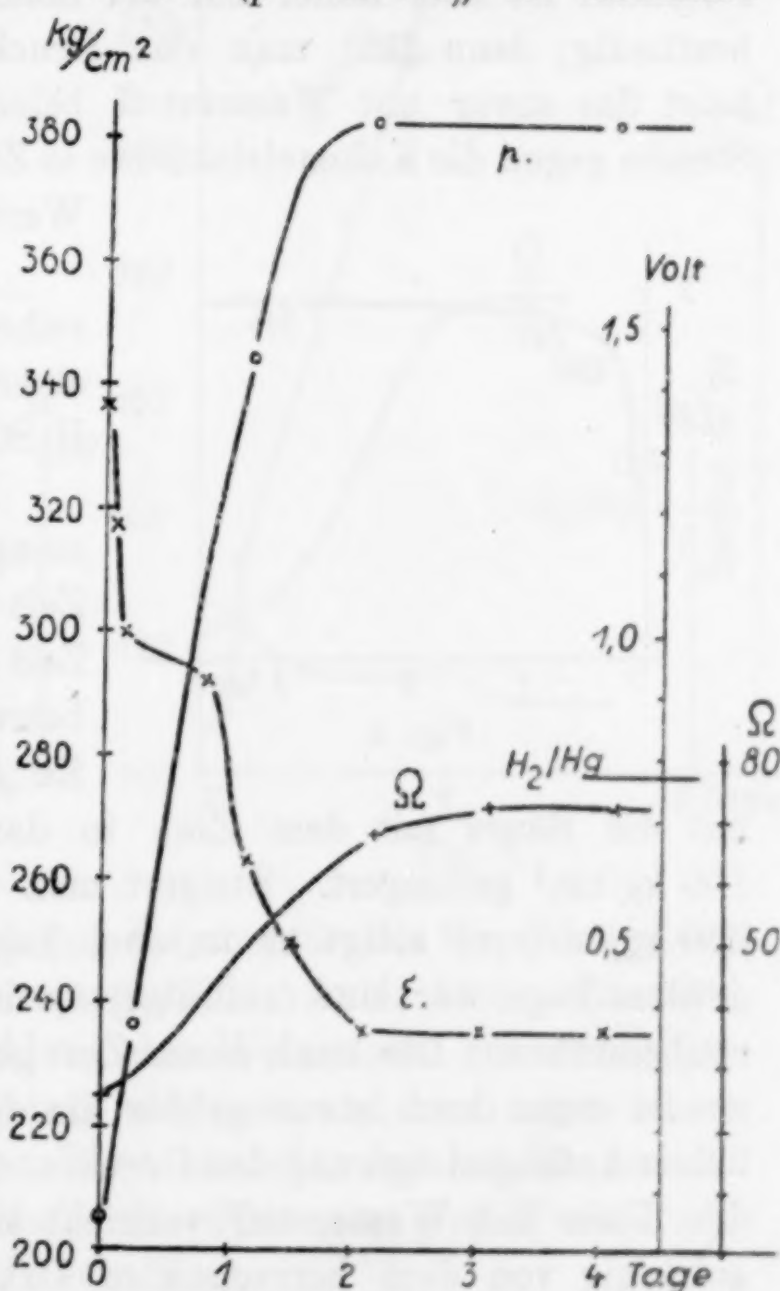


Fig. 3.

ersetzt werden; wäre der Ersatz ein vollständiger, so würde der Widerstand auf das Elffache steigen, es ist also nur 0,3 der Wasser-

stoffionen bei der Auflösung des Zinks ersetzt worden, was mit der entwickelten Wasserstoffmenge auch ungefähr übereinstimmt.

Hieraus folgt, daß die starke Verzögerung der Wasserstoffentwicklung, die nach etwa 2 Tagen eintritt, nicht zurückzuführen ist auf einen Schutz des Zinks durch eine gasförmige Wasserstoffschicht; denn bei Ausbildung einer solchen müßte der Widerstand außerordentlich stark ansteigen. Die Ursache des Aufhörens der Wasserstoffentwicklung ist also darin zu suchen, daß der Wasserstoff sich im Zink löst, und daß dadurch das Potential des Zinks außerordentlich stark veredelt wird. Die Spannung des mit Wasserstoff beladenen Zinks gegen Quecksilber sinkt auf 0,35 Volt, also unter die Spannung des Wasserstoffs an einer Platinelektrode beim Druck von etwa 400 kg/cm², welche 0,78 Volt beträgt. Dieses edle Potential ist aber leider nur bei hohen Wasserstoffkonzentrationen beständig; denn läßt man den Druck auf den 1 Atm. sinken, so zeigt das zuvor mit Wasserstoff beladene Zink nach einer halben Stunde gegen die Kalomelektrode in Zinkchloridlösung den normalen Wert von 1,09 Volt.

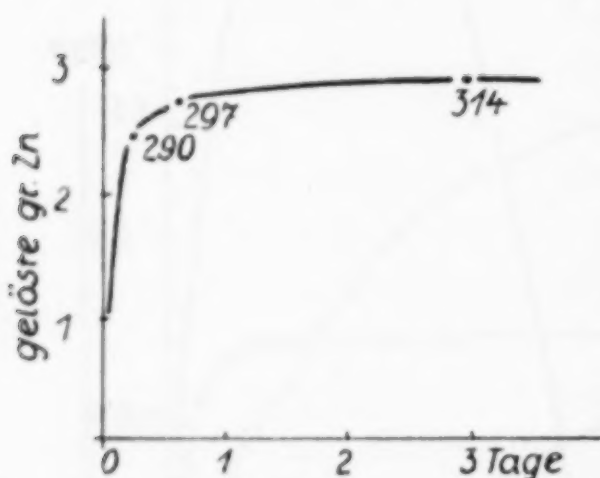


Fig. 4.

In einer besonderen Versuchsreihe wurde die Menge des nach einer bestimmten Zeit in 1-molarer H₂SO₄ gelösten Zinks bestimmt.

In Fig. 4 sind diese Zinkmengen in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt und der nach der Zeit erreichte Druck in kg/cm² dem betreffenden Punkte beigeschrieben.

Zu Anfang wurde der Druck, da-

mit die Säure mit dem Zink in dauernde Berührung kam, auf 100 kg/cm² gesteigert. Steigert man den Druck anfangs gleich auf 350 kg/cm², so steigt er in zwei Tagen nur auf 370 kg; und am dritten Tage war eine (zufällige) sprunghafte Änderung auf 470 kg zu bemerken. Die nach dieser Zeit gelöste Menge Zink ist 3,1695 g; sie ist sogar noch etwas größer als die bei einer kleineren willkürlichen Anfangssteigerung des Druckes. Die Sättigung der Lösung und des Zinks mit Wasserstoff vollzieht sich mit der Zeit ziemlich unabhängig von dem herrschenden Drucke. Aus diesen Versuchen kann man die ungelösten Wasserstoffmengen nach Erreichung des Enddrucks schätzen. Wenn 35 cm³ Schwefelsäure beim Druck $p = 1$ 0,525 cm³ Wasserstoff lösen, so lösen sich bei 300 kg/cm²

Druck 158 cm³. Aus den gelösten Zinkmengen ergibt sich aber, daß rund 1000 cm³ entwickelt wurden. Es sind also noch rund 850 cm³ Wasserstoff gasförmig vorhanden, die bei 300 kg Druck ein Volumen von etwas mehr als 2,8 cm³ einnehmen. Erst wenn das Volumen des Wasserstoffs etwa 5,5 cm³ betragen würde, würde die Berührung des Zinks mit der Säure unterbrochen werden.

2. Eisen in Schwefelsäure, 3. Aluminium in Salzsäure.

In Fig. 5 sind die $p = E =$ und $\Omega =$ Kurven für die Einwirkung von 1-molarer H₂SO₄ auf Elektrolyteisen auf 30° dar-

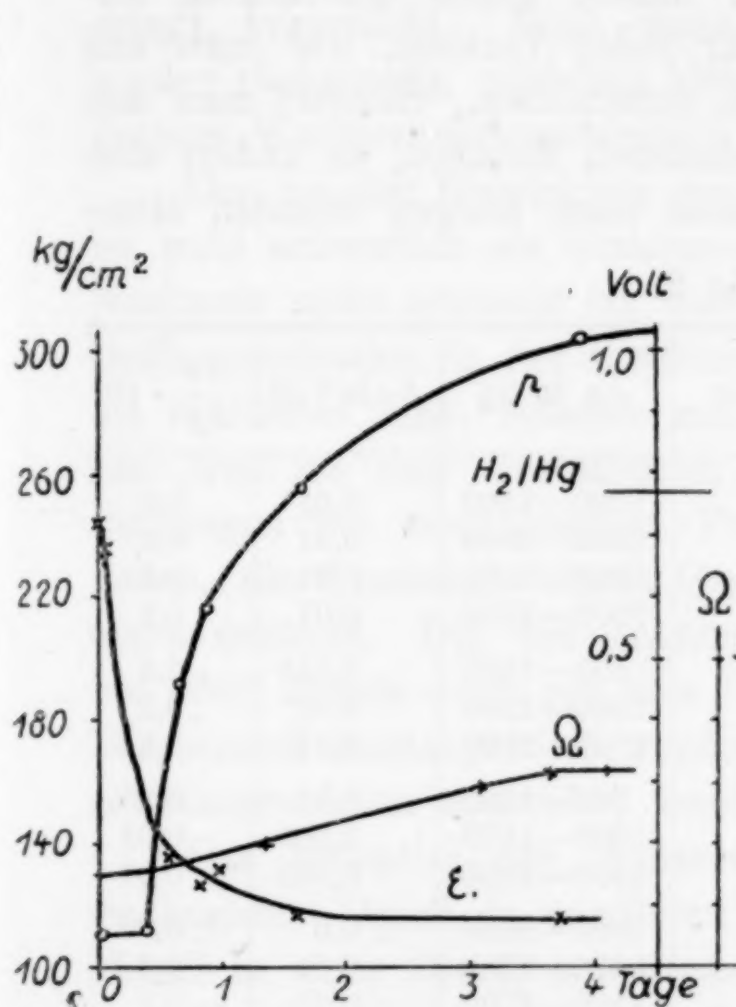


Fig. 5.

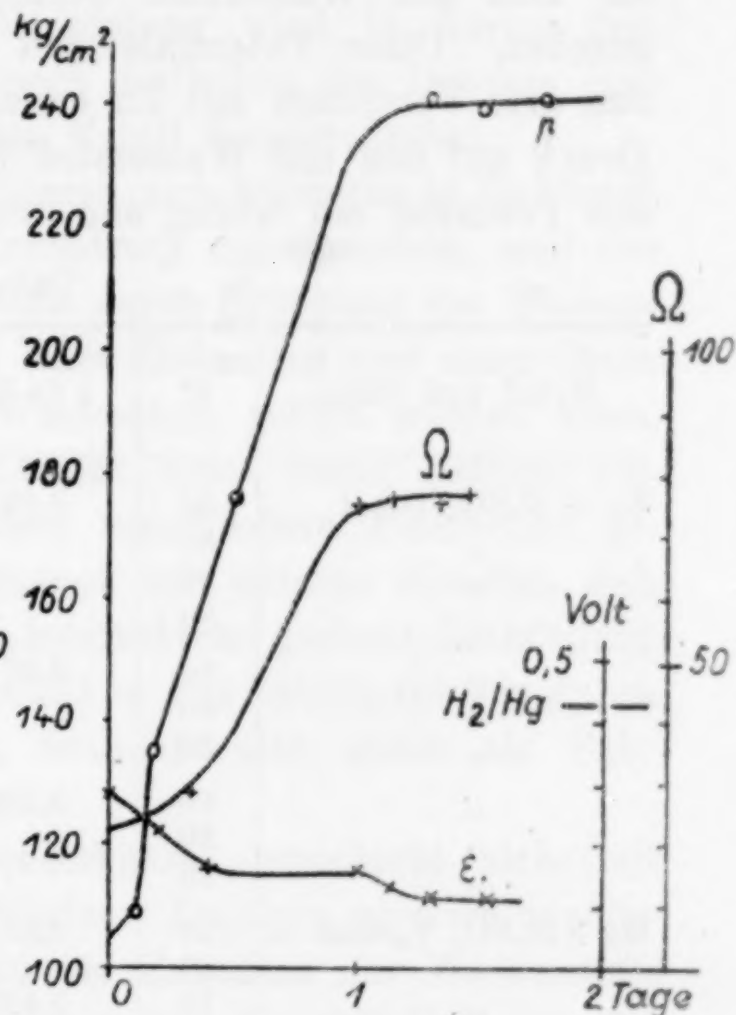


Fig. 6.

gestellt und in Fig. 6 die analogen Kurven für die Einwirkung von 1-molarer HCl auf Al bei 30° dargestellt. Auch hier sieht man, daß bei der Wasserstoffentwicklung der Widerstand ein wenig ansteigt, die Spannung dagegen stark abnimmt und nach etwa einem Tage einen ziemlich konstanten Wert erreicht, der bei Fe und Al ebenso wie bei Zn weit unterhalb der Spannung der Wasserstoffelektrode bei dem erreichten Drucke liegt.

Auch das Cd nimmt, wenn der Enddruck bei der Wasserstoffentwicklung erreicht ist, was bei Cd besonders lange dauert, ein Potential an, das in 1-molarer H₂SO₄ um 0,25 bis 0,3 Volt unedler

und in 1-molarer HCl um 0,15 Volt unedler ist als Hg. Der Widerstand ändert sich in H_2SO_4 nur wenig.

Das Potential des Mg in $\frac{1}{10}$ -molarer H_2SO_4 sinkt bei 20° auf einen Wert, der um 0,3 bis 0,4 Volt unedler ist als der des Hg. Der Widerstand nimmt von etwa 30 Ohm auf 400 bis 600 Ω zu, weil sich hier eine Schutzschicht von basischen Salzen auf dem Mg bildet (30 MgO : 1 SO_3).

Die Potentiale der mit Wasserstoff beladenen Metalle über 500 kg/cm².

In der folgenden Tabelle 2 sind die Potentiale E der Metalle, die sich mit Wasserstoff beladen haben, gegen Quecksilber angegeben. Diese Potentiale sind für jeden Versuch, wie man aus den drei Versuchen mit Zn ersieht, verschieden. Steigert man den Druck auf den mit Wasserstoff beladenen Metallen, so ändert sich das Potential ein wenig und erreicht nach einigen Stunden einen

Tabelle 2.

Metall und Säure	t°	ε in Volt	Δp in kg	$\Delta \varepsilon$ in Volt	$\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta p} \cdot 10^4$
Zn + H_2SO_4 1-mol. . .	30	0,695	1000—1500	0,01	0,2
"	30		1500—2000	0,01	0,2
"	30		3000—2500	0,01	0,2
"	30		2500—3000	0,01	0,2
"	30	0,33	500—1000	0,045	0,9
"	30		1000—1500	0,01	0,2
"	30		1500—2000	0,01	0,2
"	30	0,175	600—1000	0,01	0,25
"	30		1000—1500	0,005	0,01
"	30		1500—2000	0,005	0,01
Mg + H_2SO_4 $\frac{1}{10}$ -mol. .	20	0,36	1000—2000	$\pm 0,0$	$\pm 0,0$
"	20		2000—2700	$- 0,04$	$- 0,6$
"	70	0,425	1500—2700	$- 0,01$	$- 0,1$
Fe + H_2SO_4 1-mol. . .	30	0,10	500—1000	$\pm 0,0$	$\pm 0,0$
"	30		1000—1500	$\pm 0,0$	$\pm 0,0$
Al + HCl 1-mol. . . .	30	0,10	500—1000	0,01	0,2
"	30		1000—1500	0,01	0,2
Al + H_2SO_4 1-mol. . .	30	0,10	1000—1500	$- 0,02$	$- 0,4$
Cd + H_2SO_4 1-mol. . .	30	0,37	500—1000	0,01	0,2
"	30		1000—1500	0,005	0,1
H_2 /Pt + HCl	18	0,79	500—1000	0,02	0,4
"	18		1000—1500	0,02	0,4
"	18		1500—2000	0,01	0,2
"	18		2000—2500	0,01	0,2
"	18		2500—3000	0,005	0,1
H_2 /Pt + H_2SO_4	18	0,435	0—500	0,08	1,6
"	18	bei 500 kg	500—1000	0,02	0,2

unveränderlichen Wert. Die Werte $\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta p} \cdot 10^4$ sind für Zink, Aluminium und Cadmium von derselben Größenordnung wie die Änderungen an der Platinwasserstoffelektrode bei denselben Druckänderungen.

In anderen Versuchsreihen schwankte das Potential bei Änderungen des Druckes ganz unregelmäßig hin und her.

Der Grund für die Verzögerung der Wasserstoffentwicklung an Metallen durch Wachsen der Wasserstoffkonzentration entsprechend der Zunahme des Druckes, ist, wie wir gesehen haben, durch eine Veredelung des Metalls durch Wasserstoff, der in das Metall eindringt, verursacht. Doch diese Veredelung wird in kurzer Zeit wieder rückgängig, nachdem sich nach Aufheben des Druckes eine geringe Wasserstoffkonzentration am Metall hergestellt hat.

Der bei der Einwirkung von Säuren sich herstellende Enddruck ist wohl schwerlich als Gleichgewichtsdruck anzusprechen, weil der Nachweis nicht erbracht ist, daß Zink durch Erhöhung der Wasserstoffkonzentration in der Mischung eines Zinksalzes und einer Säure als veredeltes Zink, beladen mit Wasserstoff, gefällt werden kann, und weil die sich einstellenden Drucke unter sonst gleichen Bedingungen bei verschiedenen Proben verschiedene Enddrucke ergeben, die besonders durch Gegenwart von edleren Metallen sich stark erhöhen. Die von IPATJEW beobachtete geringe Zinkfällung bei 350° könnte auch auf eine Reduktion des Zinkhydroxyds durch Wasserstoff zurückgeführt werden, brauchte also nicht als Substitutionsreaktion angesehen werden.

Das Potential der Wasserstoffelektrode verschiebt sich mit wachsendem Druck zu unedleren Werten. Dagegen wird ein unedles Metall in einer Säure, entsprechend der Zunahme der Wasserstoffkonzentration in der Säure edler, um 0,4 bis 0,7 Volt als die Wasserstoffelektrode. Diese Passivierung der unedlen Metalle kann auf eine Beladung des Metalls mit den Anionen: H^- zurückgeführt werden. Es würden sich dann dem Lithiumhydrür¹⁾ analoge Hydrüre auf den Metallen bilden, wodurch ähnlich wie bei der Passivierung des Cr, Fe, Co und Ni durch eine Sauerstoffbelegung, durch eine Belegung mit negativen Wasserstoffatomen die Passivierung bewirkt würde.

¹⁾ W. NERNST, MOERS und PETERS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 113 (1920), 179 und 131 (1923), 140.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. November 1927.

Vergleich der Oxydschichtdicke, bestimmt durch Anlauffarben und durch Wägung.

VON G. TAMMANN UND K. BOCHOW.

Durch Vergleich der Farbe einer Anlaufschicht mit der dieser Farbe entsprechenden äquivalenten Luftschichtdicke l in $\mu\mu$ erhält man die Dicke der betreffenden Anlaufschicht d_f , wenn man jene durch den Brechungsindex der Anlaufschicht dividiert.

$$d_f = \frac{l}{n}.$$

Durch Wägung einer Platte vor dem Anlaufen und nach demselben bis zu einer bestimmten Farbe kann die Dicke der Anlaufschicht berechnet werden, wenn die Gewichtszunahme: Δg in mg, das spez. Gewicht der Anlaufschicht, s die Oberfläche der angelaufenen Platte, q in mm^2 und das Äquivalentverhältnis: a des Äquivalentgewichts des gebildeten Oxyds dividiert durch das des Sauerstoffs bekannt sind.

$$d_g = \frac{\Delta g \cdot a \cdot 100}{s \cdot q}.$$

Wäre die betreffende Metalloberfläche in dem Zustande, in dem die Platte zur Wägung kommt, frei von einer Schicht, welche auf die optisch bestimmte Schichtdicke d_f wirkt, so müßte

$$\text{sein.} \quad d_g = d_f$$

Wenn das aber nicht zutrifft, so wird

$$d_f = d_g + d_a,$$

wo d_a die Dicke einer auf der Oberfläche des Metalls vor seinem Anlauf und auf der Oxydoberfläche nach dem Anlaufen haftende Schicht ist.

Die folgenden Versuche haben ergeben, daß die Schichtdicke d_a äquivalent der Dicke einer Oxydschicht von etwa 80 bis 120 $\mu\mu$ ist, und daß diese Schicht sowohl auf dem Metall vor dem Anlauf als auch auf der Oxydschicht nach dem Anlauf vorhanden ist.

Bleche von folgenden Dimensionen: $4,0 \times 12,5 \times (0,01 \text{ bis } 0,02)$ cm, also von 100 cm^2 Oberfläche, wurden sorgfältig poliert und in einem Extraktionsapparat mit Alkoholdampf und flüssigem Alkohol behandelt. Auf der Mikrowage trat Unveränderlichkeit ihres Gewichtes nach 2 bis 3 Stunden ein. Diese Bleche wurden zum Anlaufen in einen Ofen gebracht, in dem die gewünschte Temperatur herrschte. Aus den bekannten Anlaufisothermen konnte die Zeit, bei der der Anlauf bis zu einer gewünschten Farbe vorgeschritten war, vorausgerechnet, und das Blech dann aus dem Ofen genommen werden. Nach 2 bis 3 Stunden änderte sich auf der Mikrowage das Gewicht des angelaufenen Bleches nicht mehr. Gewogen wurden nur solche Bleche, die auf ihrer Oberfläche bis auf eine sehr schmale Randzone, die nicht mehr als 2 bis 3 mm Breite hatte, gleichmäßig angelaufen waren. Diese Randzone, die im ungünstigsten Falle nicht mehr als 0,2 bis 0,1 der Gesamtoberfläche betrug, zeigte eine Farbe, die einer äquivalenten Luftschicht entsprach, welche höchstens um 20 bis $30 \mu\mu$ dicker war als die der übrigen Fläche (10 bis $15 \mu\mu$ Oxyddicke).

Da 0,2 bis 0,1 der Fläche um 0,1 dicker sind als der übrige Teil derselben, so wird hierdurch die Gewichtszunahme um 0,02 bis 0,01 größer als die aus der Farbe berechnete Dicke d_f .

Außer den polierten Blechen wurde der Anlauf von nicht polierten weichen Nickelblechen, die zuvor mit Salzsäure behandelt waren, untersucht. Bei diesen Blechen liefen die einzelnen Ni-Kristallite verschieden schnell an. Der größte Unterschied in der Dicke ihrer Anlaufschicht betrug bei mikroskopischer Betrachtung nicht mehr als $30 \mu\mu$ äquivalenter Luftschichtdicke. Dem unbewaffneten Auge erschien aber das Blech gleichmäßig gefärbt.

Ferner wurden polierte und mit Alkohol behandelte Bleche vor ihrem Anlauf im trocknen luftfreien Wasserstoffstrom 5 Stunden auf 500 bis 600° erhitzt. Nach dem Erhitzen kühlte das Blech im Wasserstoffstrom ab. Nach der Abkühlung wurde es wieder auf der Mikrowage gewogen und zeigte kleine Gewichtsverluste von 0,0 bis 0,6 mg. Nachdem diese festgestellt waren, wurde der Anlauf ausgeführt und die Gewichtszunahme bestimmt.

Die isotherme Verdickung der Oxydschichten mit der Zeit konnte durch Wägung nicht verfolgt werden; denn die Zeit, bis zu der das betreffende Blech die Temperatur des Ofens angenommen hat, betrug etwa 10 Minuten.

In der folgenden Tabelle sind für Ni-Bleche, deren Vorbehandlung beschrieben wurde, die Resultate der Wägung der Anlauf-

schichten wiedergegeben. Aus diesen wurden berechnet die Dicken der Oxydschicht d_g und aus den Farben die Dicken d_f

Der Anlauf des Nickels.

Gewichtszunahme in mg	Schichtdicke d_g in $\mu\mu$	Farbe	Schichtdicke d_f in $\mu\mu$	$d_f - d_g$ in $\mu\mu$	Abweichung vom Mittel
-----------------------	--------------------------------	-------	--------------------------------	-------------------------	-----------------------

1. Poliertes Blech.

0,315	20	sehr hellblaugrün II	160	140	+ 43
0,160	10,1	orangerot I	105	105	+ 7
2,691	170	blaß gelb III	325	155	+ 57

2. Unpoliertes Blech.

0,718	46,1	indigo II	126	80	- 18
1,787	111	gelbgrün II	184	70	- 28
0,712	44	gelbgrün II	184	140	+ 42
0,159	9,9	braungelb-orange I	74—105	80	- 18

3. Reduziertes Blech.

Gewichtsverlust durch Reduktion		Gewichtszu- nahme durch Oxydation		Farben		$d_f - d_g$	Ab- weichung vom Mittel
in mg	d_g in $\mu\mu$	in mg	d_g $\mu\mu$	d_f in $\mu\mu$			
0,202	12,4 blank	0,281	18	orange	105	87	- 21
0,000	0,0 blank	1,482	92	rot II	219	127	+ 29
0,195	12,2 blank	0,309	20,3	orange I	105	85	- 23
0,451	29,4 blind fleckig	0,323	21	orange I	105	84	- 24
0,603	37,5 blind fleckig	0,119	7,9	gelbl. weiß	63	54	- 44
0,278	17,1 blank	1,142	71,2	blaugrün II	166	94	- 4
a0,375	24,2 blank	—	—	—	—	—	—
b0,021	1,2 blank	1,353	84,3	hellgrün II	175	91	- 7
0,218	14 blind fleckig	2,667	166	rot II-gün III	245	etwa 80	- 18

Die Empfindlichkeit der Mikrowage war: 1 Skatenteil 0,02 mg. Die Wägungsfehler betrugen etwa 0,003 mg. Zur Berechnung von d_g , der Schichtdicke des Oxyds, wurde das spezifische Gewicht des NiO zu 7,45 und der Faktor a zu 4,65 angenommen. Einem Wägungsfehler von 0,003 mg entspricht ein Fehler in der Oxydschicht von 0,185 $\mu\mu$.

Bei der Behandlung der polierten Nickelbleche mit Wasserstoff bei 500° verloren die Bleche gewöhnlich ihre Hochpolitur nicht; nur in einzelnen Fällen bildeten sich auf dem Blech blinde Flecken, worauf in der Tabelle hingewiesen ist. Wiederholt man die Reduktion gleich nach der Wägung des Bleches, also 3 Stunden nach der ersten Reduktion, so findet man, daß bei der zweiten Reduktion die Gewichtsabnahme sehr viel geringer ist (a und b in der Tabelle). Es bildete sich also die auf dem Nickel ruhende Schicht vollständig

erst langsam aus, und ihr Gewicht hängt wohl auch von dem Partialdruck des Wasserdampfes ab.

Bei der Beurteilung der Farbe der äquivalenten Luftschichtdicke kann ein Fehler gemacht werden, der in der Dicke in der Oxydschicht einen Fehler von 10 bis 15 $\mu\mu$ bedingt. Die Differenz der Oxydschichten, bestimmt aus den Farben und der Gewichtszunahme, $d_f - d_g$, betragen im Mittel 98 $\mu\mu$ mit einer mittleren Abweichung von 25 $\mu\mu$ ohne Berücksichtigung des Vorzeichens. Die Differenzen $d_f - d_g$ sind also größer als der mögliche Fehler der Dicke d_f , beurteilt aus der Anlauffarbe.

Die Schicht, welche einer äquivalenten Oxydschicht von 98 $\mu\mu$ entspricht, kann nicht aus Oxyd bestehen; denn sonst müßte die Gewichtsabnahme bei der Reduktion durch Wasserstoff dieser Schichtdicke entsprechend 1,57 mg betragen. Die wirklich gefundenen Gewichtsabnahmen sind im höchsten Falle nur 0,3 der zu erwartenden Gewichtsabnahme; außerdem schwanken diese Gewichtsabnahmen von 0,0 bis 0,6 mg. Diese Schicht, welche einer Oxydschicht von 98 $\mu\mu$ äquivalent ist, kann nicht nur aus NiO bestehen; wahrscheinlich besteht sie aus einem Nickeloxydhydrat und absorbiert Luft und Wasserdampf. Diese Hydroxydschicht bildet sich nach der Reduktion in der Hauptsache im Laufe von mindestens 2 Minuten aus. Auch nach dem Anlauf ist sie nach 30 Minuten wieder ausgebildet; denn wenn nach dieser Zeit das Blech auf die Mikrowage gebracht wird, so ändert sich das Gewicht nur noch um weniger als 0,1 mg. Es haftet also auf dem Nickel eine Schicht, welche die Dicke der Anlaufschicht, beurteilt nach ihrer Farbe, um rund 100 $\mu\mu$ äquivalenter NiO-Schicht zu dick erscheinen läßt. Diese Schicht bleibt bei erhöhter Temperatur wahrscheinlich größtenteils bestehen und bei der Abkühlung verdickt sie sich nur wenig. Die Beurteilung der Anlaufgeschwindigkeit auf Grund der Anlauffarben wird durch diese Schicht nicht beeinflusst; denn die Anlauffarben treten erst bei einer Schichtdicke von über 70 $\mu\mu$ Oxydschichtdicke auf.

Mit Cu- und Fe-Blechen wurden nur wenige Versuche ausgeführt; die Vorbehandlung der polierten Cu- und Fe-Bleche war wie beim polierten Ni-Blech. Bei Cu ergibt sich die Differenz der Schichtdicken, beurteilt aus der Farbe und dem Gewicht, zu 91 $\mu\mu$ im Mittel, und für Fe zu 85 $\mu\mu$. Da für FeO weder das spezifische Gewicht noch der Brechungsindex bekannt ist, wurden für die Berechnung die betreffenden Werte von NiO eingesetzt.

Gewichtszunahme in mg	Schichtdicke d_g in $\mu\mu$	Farbe	Schichtdicke d_f in $\mu\mu$	$d_f - d_g$
Anlauf des Kupfers.				
0,529	80,5	gelb II — rot III	etwa 170	90
0,868	132	rot II — purpur III	190	60
0,232	35,4	gelb II	160	125
Anlauf des Eisens.				
0,142	8,75	braungelb I	73,5	65
0,435	26,8	indigo II	126	99,2

VERNON¹⁾ hat Cu-Bleche je 70 Minuten lang bei verschiedenen Temperaturen erhitzt, ihre Gewichtszunahme bestimmt und auch die Anlauffarbe angegeben. In der folgenden Tabelle sind diese seine Angaben wiedergegeben. Aus den Gewichtszunahmen sind die Schichtdicken d_g des Cu_2O berechnet ($a = 8,95$; $s = 5,88$) und aus denjenigen Farben, die mit den am Nickel beobachteten übereinstimmen, die also durch die Eigenfarbe des Cu nicht beeinträchtigt werden, die Schichtdicken d_f berechnet ($n = 2,7$).

Temp. Grad	Gewichtszunahme mg/dm ²	Schichtdicke d_g in $\mu\mu$	Farbe	Schichtdicke d_f in $\mu\mu$	$d_f - d_g$
50	0,005	0,76	unverändert		
75	0,02	3,05			
100	0,01	1,52	Cu-Farbe, dunkler,		
125	0,095	14,5	orange (I)	37	73
150	0,195	29,7	bläulichpurpur	100 (?)	70
175	0,38	57,9	grünlichgelb	151	93
200	0,64	97,5	hellrot	181	84
225	1,16	177	braun. Schatten II		
250	1,63	248	blau oder braungrau schiefergrau		

Das Mittel der Differenzen $d_f - d_g$ beträgt $80 \mu\mu$, während aus den oben angegebenen Versuchen sie sich zu $92 \mu\mu$ äquivalenter Cu_2O -Schichtdicke ergab. Die Schicht, die auf dem Cu und auf der Anlaufschicht sich befindet, ist also von der Temperatur, bei der sich die Anlaufschicht gebildet hat, unabhängig und, wie es auch aus den Messungen am Ni sich ergab, auch von der Dicke der Anlaufschicht unabhängig.

Die Oxydationsgeschwindigkeit bei Bildung dicker Oxydschichten.

Die Oxydation bei dünnen Oxydschichten, welche Anlauffarben zeigen, vollzieht sich bei Ni nach der Gleichung

$$t = a \cdot e^{by} - a.^2)$$

¹⁾ VERNON, *Journ. of chem. Soc.* 1926, 2273.

²⁾ TAMMANN und KÖSTER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 123 (1922), 196.

Die Gültigkeit dieser Gleichung für die Oxydationsgeschwindigkeit ist erstens für das ganze Gebiet der Anlauffarben von 0 bis 600 $\mu\mu$ äquivalenter Luftschichtdicke durch Beurteilung der Anlauffarben und später für das Gebiet der Farben I. Ordnung durch Verschiebung des Interferenzstreifens¹⁾, der die Änderung der Farben bedingt, nachgewiesen worden. Beim Fe ist das Gebiet, in dem die Oxydationsgeschwindigkeit auf Grund der Farbenänderung beurteilt werden kann, ein viel geringeres.²⁾ Die Oxydation des Cu verläuft aber nicht auf einer logarithmischen Geraden³⁾, sondern auf zwei, ja unter gewissen Umständen auf drei sich schneidenden logarithmischen Geraden. Verfolgt man die Oxydationsgeschwindigkeit der Metalle bei dünnen Oxydschichten, so kann man die Oxydationsgeschwindigkeit durch bestimmte Konstanten charakterisieren. Anders wird es bei dicken Schichten der Oxydationsprodukte. Unter besonders günstigen Umständen, wie beim Ni, können die Anlauffarben noch bis zu denen der IV. Ordnung verfolgt werden. Doch auch hier treten sie infolge Bildung eines grauen Schleiers nicht mehr so deutlich hervor wie bei den Farben niedrigerer Ordnungen. Bei Eisen verblassen die Farben schon bei himmelblau II. Ordnung. Bei weiter fortschreitender Oxydation wird die oxydierte Oberfläche dunkel, weil auf der Oberfläche der Anlaufschicht winzige Oxydkörnchen entstehen, wodurch die zuvor zusammenhängende Schicht ihren Glanz verliert und matt wird. Unter der matten, dunklen Oxydschicht liegt auch bei dickeren Oxydschichten noch die zusammenhängende Anlaufschicht, deren Farben bei Entfernung der dunklen Schicht hervortreten. Bestimmt man durch Wägung die Dickenzunahme der matten oxydischen Schicht, so hat man eine Fortsetzung der Verdickungsgeschwindigkeit nach dem Gesetz für dünne Schichten nicht mehr zu erwarten. Obwohl an der Metalloberfläche die zusammenhängende Schicht sich befindet, deren Durchlässigkeit für O_2 den Verlauf der Oxydation bestimmt, so kann dieser doch stärker verzögert werden, als nach der obigen Gleichung zu erwarten ist, wenn in der matten porösen Oxydschicht die Sauerstoffkonzentration eine bedeutend geringere ist als in der glatten zusammenhängenden Schicht. In der Tat waren bei 645° die durch Wägung bestimmten Schichtdicken des NiO bedeutend

¹⁾ TAMMANN und SIEBEL, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 152 (1926), 149.

²⁾ TAMMANN und KÖSTER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 123 (1922), 208.

³⁾ TAMMANN und SCHRÖDER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 128 (1923), 179.

dünnere als die aus dieser Isotherme aus den dünneren Schichten I. bis III. Ordnung extrapolierten.¹⁾

Äquivalente Luftschichtdicken.

Min.	780	405	270
extrapol.	1575	1470	1425
durch Wägung . . .	1120	695	902
$d_f - d_g$	455	775	523

Die Oxydationsgeschwindigkeit bei Schichtdicken über 500 $\mu\mu$ Oxydschichtdicke ist durch Wägung von UTIDA und SAITO²⁾ für Ni, Cu und Fe bestimmt worden. Berechnet man aus ihren Angaben die Schichtdicken der Oxyde und stellt sie in Abhängigkeit vom Logarithmus der Zeit dar, so findet man für Schichtdicken von etwa 1000 bis 100 000 $\mu\mu$, die im Laufe von 80 Minuten bei Ni bei 1000 und 1170°, bei Cu bei 800 und 1000° und bei Fe bei 770, 890 und 1110° durchlaufen werden, Kurven, welche ihre konvexe Seite der Zeitachse zukehren. Die Gewichtszunahme bei höheren Schichtdicken wächst also schneller an, als dem logarithmischen Gesetz entspricht. Diese Abweichung kann darauf zurückgeführt werden, daß bei größeren Dicken der Schicht neben den Oxyden NiO, Cu₂O und FeO noch höhere Oxyde sich bilden, und zwar um so mehr, je dicker die Schicht wird. PILLING und BEDWORTH³⁾ haben den Metallgehalt in Oxydschichten, die sich bei erhöhten Temperaturen auf den Metallen in Luft gebildet haben, bestimmt und hieraus die Zusammensetzung des Oxydes berechnet. Für Ni und Fe geben sie die Zusammensetzung zu 90,3 % NiO + 9,7 % Ni₃O₄ und zu 48 bis 60 % FeO + 52 bis 40 % Fe₃O₄ an. Die Oxydschicht auf dem Ni enthält also nur wenig mehr Sauerstoff als dem Gehalt des NiO entspricht, während die Oxydschicht auf dem Fe erheblich mehr Sauerstoff enthält als dem Gehalt des FeO entspricht. Dementsprechend ist auch die Abweichung der Oxydschichtdicken vom logarithmischen Verlauf der Oxydation nach den Versuchen von UTIDA und SAITO bei Ni sehr viel geringer als bei Fe; und bei Cu, bei dem sie besonders deutlich hervortritt, weist die Entstehung der schwarzen Farbe der bei höheren Temperaturen entstehenden Oxydschicht auf die Entstehung von CuO an den äußeren oxydischen Schichten hin. Auch aus diesen Versuchen ist zu ersehen, daß man zu einer Konstanten, welche die

¹⁾ TAMMANN und KÖSTER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 123 (1922), 210.

²⁾ UTIDA und SAITO, *Science Reports Tohoku Imp. Univ.* 1924.

³⁾ PILLING und BEDWORTH, *Journ. of the Institute of Metals* 29 (1923), 529.

Durchlässigkeit der Oxydschicht für Sauerstoff charakterisiert, nur in den Bereich der Schichtdicke gelangen kann, in dem noch die Interferenzfarben auftreten. PILLING und BEDWORTH haben ebenfalls die Gewichtszunahme von Ni-, Cu- und Fe-Drähten bei hohen Temperaturen (700 bis 1000°) bestimmt. Sie zeigen, daß für Schichtdicken von 60000 bis 200000 $\mu\mu$ Oxydschichtdicke die Dicke mit der Zeit auf einer Parabel zunimmt, und zwar nur so lange, als die dicken Schichten nicht von Sprüngen durchsetzt sind. Ein Widerspruch zwischen ihren Befunden und denen der Gleichung (1) besteht nicht; denn ihre Versuche beziehen sich auf Schichtdicken, von denen die dünnste um 100 bis 200 mal dicker ist als die, für welche der exponentielle Anlauf gilt. Dagegen besteht ein Widerspruch zwischen den Resultaten von UTIDA und SAITO einerseits und denen von PILLING und BEDWORTH; denn die Quadrate der von UTIDA und SAITO gewogenen Oxydschichten auf Ni, Cu und Fe sind nicht proportional der Zeit; nur bei Klavierdraht, der bei 770° oxydiert wurde, besteht solche Proportionalität innerhalb der Versuchsfehler. Es scheint die Dickenzunahme der Oxydschicht bei höheren Schichtdicken ein nicht immer zu reproduzierender Vorgang zu sein. Die Größe und der Zusammenhang der aus der Anlaufschicht sich allmählich bildenden Oxydkörner scheint von nicht unerheblichen Einfluß auf die Verdickungsgeschwindigkeit zu sein. Über die Durchlässigkeit der Oxydschicht für Sauerstoff — die Konstante b — auf die es bei Verfolgung der Anlauffarben in Abhängigkeit von der Zeit besonders ankam, können natürlich die Versuche bei hohen Schichtdicken, deren Schichten nicht mehr zusammenhängend sind, nichts aussagen.

Die exponentielle Dickenzunahme mit der Zeit nach der Gleichung (1) ist für den Anlauf des Nickels festgestellt. Für den Anlauf des Kupfers gilt aber die exponentielle Gleichung nur angenähert.¹⁾ I. S. DUNN²⁾ hat behauptet, daß bei Kupfer der Anlauf sich nach dem parabolischen Gesetz vollzieht. Berechnet man aus seinen Kurven, welche die Abhängigkeit der Schichtdicken von der Zeit in äquivalenten Luftschichtdicken darstellt, die Quadrate dieser und stellt sie in Abhängigkeit von der Zeit dar, so fällt die Gerade, welche durch den Nullpunkt und den Wert der geringsten Schichtdicke geht, immer über die Verbindungslinien der übrigen Punkte.

¹⁾ TAMMANN und KÖSTER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 123 (1922), 212; TAMMANN und SIEBEL, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 152 (1926), 154.

²⁾ I. S. DUNN, *Proc. Roy. Soc. A* 111 (1923), 211.

Es läßt sich also auch durch eine Parabel die Abhängigkeit der Dicke der Anlaufschicht von der Zeit nicht darstellen. Der Anlauf des Kupfers ist also weder durch das exponentielle Gesetz noch durch das parabolische genau wiederzugeben. Die Abweichungen vom exponentiellen Gesetz sind wahrscheinlich durch die Eigenfarbe des Kupferoxyduls und des Kupfers bedingt.

C. N. HINSHELWOOD¹⁾ hat bei 233° auf ein zuvor im Vakuum befindliches Cu-Blech Sauerstoff von etwa 1 mm Druck wirken lassen und die Abnahme des Druckes und die Farbenveränderungen des Kupfers beobachtet.

Farben von HINSHELWOOD	$d_f \mu\mu \text{ Cu}_2\text{O}$	$\frac{\text{mg Cu}_2\text{O}}{\text{cm}^2}$	$d_g \mu\mu \text{ Cu}_2\text{O}$
purpur	94	0,055	93
blau	110—130	0,073	125
hellgrün	222	0,132	225

Aus der Abnahme des Sauerstoffdruckes berechnet er die $\text{mg} \cdot \text{Cu}_2\text{O}/\text{cm}^2$, denen die Dicke d_g in der Tabelle entspricht. Vergleicht man diese mit den Dicken d_f , die aus den Farben abgeleitet sind, so findet man eine gute Übereinstimmung. Hieraus folgt, daß die Schicht von etwa 100 $\mu\mu$ äquivalenter Oxydschichtdicke, um die sich d_f von d_g beim Anlauf an der Luft unterscheidet, bei 233° und einem Sauerstoffdruck kleiner als 1 mm weder auf dem Kupfer noch auf seiner Anlaufschicht existiert. Bedenken, die man betreffs der Dickenbestimmung aus der Farbe der Anlaufschichten haben könnte, sind hierdurch entkräftet. Auch die Feststellung, daß die Verschiebung des Interferenzstreifens mit der Zeit beim Anlauf von Nickel durch dasselbe Gesetz wiedergegeben wird, das auch für die Dickenzunahme der Anlaufschicht mit der Zeit, beurteilt aus den Anlauffarben gilt, spricht gegen jene Bedenken.

¹⁾ C. N. HINSHELWOOD, *Proc. Roy. Soc. A* 102 (1923), 318.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. November 1927.

Über das binäre System Mn_2SiO_4 — Ca_2SiO_4 .

Von L. TOKODY.

Mit einer Figur im Text.

Mit dem binären System Mn_2SiO_4 — Ca_2SiO_4 beschäftigte sich vor längerer Zeit S. KALLENBERG.¹⁾ Er hat festgestellt, daß die Komponenten dieses Systems eine isodimorphe Mischungsreihe geben und die Schmelzkurve zum Typus III H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM's gehört. Nach W. EITEL²⁾ sind diese Ergebnisse einer Nachprüfung bedürftig.

Ich hatte die Gelegenheit, mich im mineralogischen Institut der Universität Wien mit diesem System zu beschäftigen. — Die Resultate meiner Untersuchungen seien hier kurz mitgeteilt:

Die Mischungen von Mn_2SiO_4 und Ca_2SiO_4 wurden durch Zusammenschmelzen von Kieselsäureanhydrid, Calciumcarbonat und Mangancarbonat hergestellt. Die Ausgangsmaterialien wurden bei allen Präparaten in den Molprozenten entsprechenden Verhältnissen miteinander gut gemengt und das Pulver in einer Reibschale gründlich zusammengemischt. Aus diesem Material wurden kleine Zylinder hergestellt und diese im Kurzschlußofen im indifferenten Stickstoffstrom jedesmal auf ungefähr 800—1000°C vorgesintert. Nach der Vorsinterung wurden die Zylinder abermals pulverisiert. Aus diesem Pulver stellte ich nochmals mit etwas destilliertem Wasser Pastillen her. Nach dieser Vorbereitung folgte die Schmelzung im Kurzschlußofen. Um Reduktion zu metallischem Mangan durch die Wandung des Kohletiegels und Bildung von Carbiden zu vermeiden, wurde die Erhitzung und Abkühlung im Stickstoffstrom durchgeführt. Nachdem das Untersuchungsmaterial geschmolzen war, blieb die Temperatur 1—1,5 Stunden lang ungefähr konstant, damit sich möglichst

¹⁾ S. KALLENBERG, Untersuchungen über die binären Systeme: Mn_2SiO_4 — Ca_2SiO_4 , Mn_2SiO_4 — Mg_2SiO_4 und $MnSiO_3$ — $FeSiO_3$. *Z. anorg. Chem.* 88 (1914), 355—363.

²⁾ W. EITEL, *Phys.-chem. Mineralogie und Petrologie*. Dresden-Leipzig 1925. S. 286.

große Kristalle bilden sollten. Hierauf wurden die Schmelzen langsam abgekühlt.

Die Schmelzpunkte sind an aus den Schmelzen hergestellten Dünnschliffen im Platinschälchen mittels des Heizmikroskops ermittelt worden. Geeignete Kriställchen, frei von Glas, wurden aus den Schmelzkuchen herauspräpariert und nach den von B. NACKEN¹⁾ vorgeschlagenen verbesserten Methoden erhitzt. Die Schmelzpunkte der kalkreichsten Glieder sind so hoch, daß sie mit dem Heizmikroskop nicht bestimmt werden konnten. Diese wurden deshalb mittels optischen Pyrometers an ausgesuchtem Materiale festgestellt. Da die kalkreichen Orthosilicate (10 Mol-% Mn_2SiO_4 , 90 Mol-% Ca_2SiO_4) auch bei rascher Abkühlung niemals zu Glas erstarren, konnte die statische Methode nicht in Anwendung kommen. Es wurden daher aus den Schmelzkuchen kleinste Zylinder geformt und im elektrischen Horizontalofen mittels Fernrohres die ersten Schmelzerscheinungen beobachtet. Diese wurden dann als Schmelzpunkte in die Tabelle eingetragen. Die Temperaturmessungen wurden nach dem Verfahren W. EITEL's korrigiert.²⁾ Alle Bestimmungen wurden mehrfach wiederholt.

Die spezifischen Gewichte wurden mit dem Pyknometer bestimmt.

Die Schmelzpunkte und spezifischen Gewichte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Mol.-%		Θ_1	Θ_2	$D^3)$	$M^4)$	$v^5)$
Mn_2SiO_4	Ca_2SiO_4					
100	0	1170	1210	4,05	202,16	49,91
90	10	1160	1190	3,83	199,19	51,59
80	20	1160	1210	3,64	196,22	53,90
70	30	1200	1220	3,56	193,25	54,29
50	50	1220	1240	3,39	187,30	55,25
10	90	—	1550	3,04	175,41	57,70
0	100	—	2080 ⁶⁾	2,97 ⁶⁾	172,44	58,06

Die aus den Schmelzpunkten und aus den spezifischen Gewichten konstruierten Kurven stellt Fig. 1 dar. Wie ersichtlich, gehört die

¹⁾ Zbl. f. Min. 1913, 328.

²⁾ Grundlagen der phys.-chem. Petrographie 13 (1923),

³⁾ D = Dichte.

⁴⁾ M = Molekulargewicht.

⁵⁾ v = Molekularvolumen = $\frac{M}{D}$.

⁶⁾ Nach A. L. DAY. — A. L. DAY und Genossen: Die Kalkkieselreihe der Minerale. *Tschermak's Min. Mitt.* 26 (1907), 169—232.

Schmelzkurve tatsächlich zum Typus III nach H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM. Der „kritische“ Punkt, das Minimum (bei 90% Mn_2SiO_4 , 10% Ca_2SiO_4) wurde zur Vorsicht sechsmal bestimmt und zwar sowohl für sich allein und gleichzeitig vergleichend mit dem reinen Manganorthosilicat und mit der Mischung

80% Mn_2SiO_4 , 20% Ca_2SiO_4 .

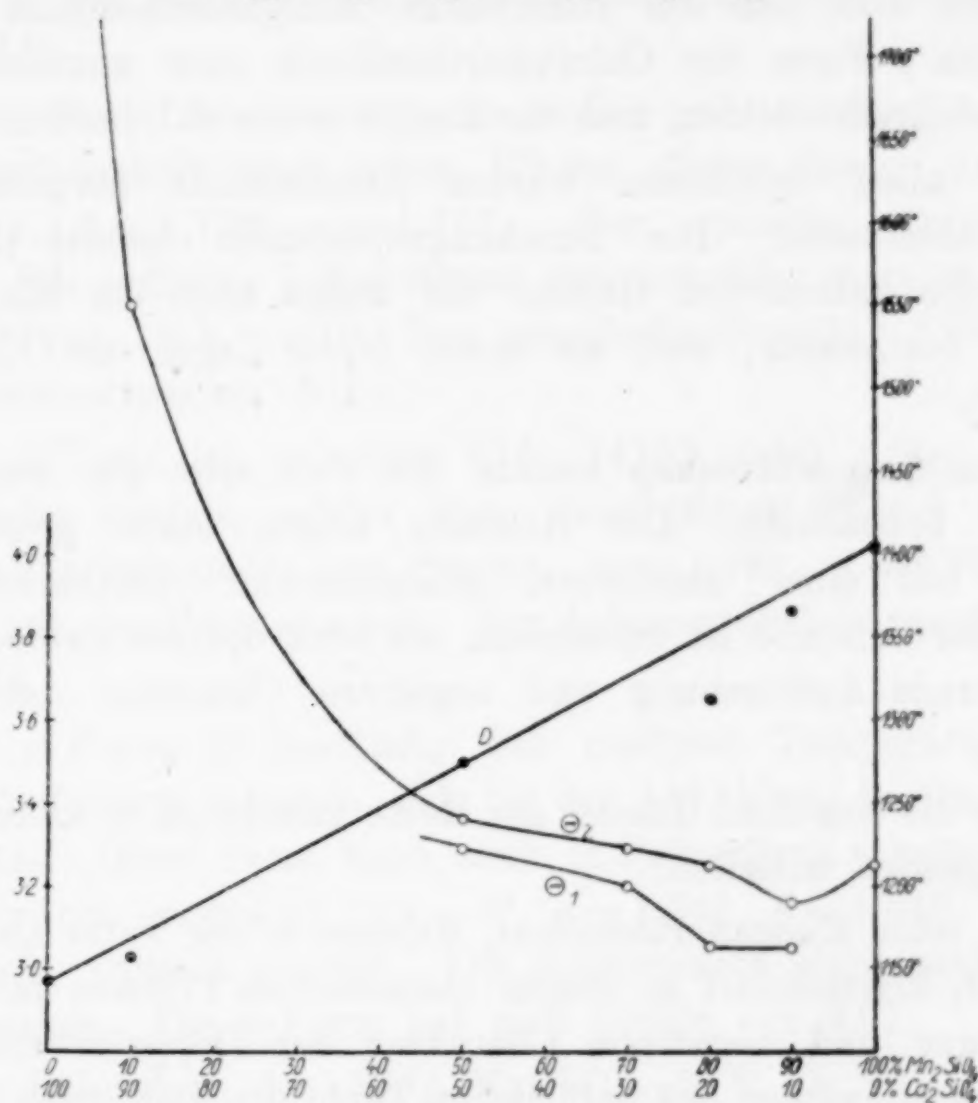


Fig. 1.

Die Komponenten bilden eine ununterbrochene Mischungsreihe mit einem kleinen Minimum bei der Zusammensetzung 90% Mn_2SiO_4 , 10% Ca_2SiO_4 , wie das auch, bereits früher festgestellt, ST. KALLENBERG gefunden hatte.¹⁾ — Die Schmelzkurve CaSiO_3 - MnSiO_3 zeigt ebenfalls ein kleines Minimum und zwar gleichfalls bei der Zusammensetzung 90% MnSiO_4 , 10% CaSiO_3 .²⁾

Die spezifischen Gewichte liegen auf einer fast geraden Linie.

Liquidus- und Soliduskurven sind nur durch ein ziemlich kleines Intervall (etwa 30°) voneinander getrennt.

¹⁾ l. c.

²⁾ A. S. GINSBERG, Isomorphismus der Calcium- u. Manganbisilicate. *Z. anorg. Chem.* 58 (1908), 346—363; ST. KALLENBERG, Vorläufige Mitteilung über das System CaSiO_3 - MnSiO_3 . *Zbl. f. Min.* 1914, S. 388—394.

Man konnte erwarten, daß in Mischkristallen die β -Form des Calciumorthosilicats kristallisiert. Dann wäre die Reihe eine isomorphe. Aber in erster Linie weisen die Dichten, die Molvolumina, die optischen Verhältnisse, hauptsächlich aber die Brechungsexponenten darauf hin, daß hier nicht die β -Modifikation, sondern die γ -Form des Calciumorthosilicats vorliegt. Aus Obigem ergibt sich also, daß das rhombische Manganorthosilicat mit der monoklinen γ -Form des Calciumorthosilicats eine ununterbrochene Mischkristallreihe bildet, und die Reihe ist wohl isodimorph.

Von allen Synthesen wurden Dünnschliffe hergestellt und optisch untersucht. Die Brechungsexponenten konnte ich aber nur für die kalkreichen Glieder der Reihe nach der Einbettungsmethode bestimmen, weil sie meist höher lagen als 1,740 (Jodmethylen).

Unter dem Mikroskop konnte ich nun sehr gut ausgebildete Kristalle beobachten. Die Kristalle zeigen einen prismatischen Habitus mit einer deutlichen, prismatischen Spaltbarkeit. Das System der Kristalle ist rhombisch, sie sind optisch zweiachsig, besitzen gerade Auslöschung und negativen Charakter der Doppelbrechung.

Was die einzelnen Glieder der Reihe anbelangt, so kann ich über diese folgendes mitteilen:

Das reine Manganorthosilicat, welches in der Natur als Tephroit vorkommt, kristallisiert in langen rhombischen Prismen mit gerader Auslöschung und negativem Charakter der Doppelbrechung. Die Brechungsexponenten des natürlichen Tephroits sind nach E.S. LARSEN¹⁾ $\alpha = 1,770$, $\beta = 1,792$, $\gamma = 1,804$, $\rho > \nu$. $2V$ ist groß. Das spezifische Gewicht des natürlichen Tephroits²⁾ ist $3,87 - 4,02$, dasselbe des künstlichen $4,05$.

Die Mischung $50\% \text{ Mn}_2\text{SiO}_4 - 50\% \text{ Ca}_2\text{SiO}_4$ kommt in der Natur als Glaukochroit vor. Die von mir hergestellten und gut ausgebildeten Glaukochroitkristalle zeigen einen prismatischen Habitus mit guter Spaltbarkeit nach dieser Richtung. Das Kunstprodukt kristallisiert im rhombischen System, die Auslöschung ist gerade, der optische Charakter negativ. Die Brechungsexponenten

¹⁾ E. S. LARSEN, The microscopic determination of the nonopaque minerals. *United States Geol. Survey*. No. 679. 1921.

²⁾ J. D. DANA, A System of mineralogy. New-York 1892, p. 458.

nach E. S. LARSEN¹⁾ sind $\alpha = 1,691$, $\beta = 1,720$, $\gamma = 1,720$, nach P. GROTH²⁾ $\alpha = 1,686$, $\beta = 1,722$, $\gamma = 1,735$. $2V = 60^\circ 51'$. Der natürliche Glaukochroit hat eine Dichte von 3,407, der künstliche von 3,39.

Das Calciumorthosilicat kommt in der Natur nicht vor, aber es kann aus seinen Komponenten hergestellt werden. Diese Verbindung existiert in drei polymorphen Modifikationen, die zueinander enantiotrop sind.³⁾

Die α -Form ist monoklin, sie besitzt prismatischen Habitus mit guter Spaltbarkeit nach einer Fläche dieser Zone. $c:\alpha = 18^\circ$, $\alpha = 1,714$, $\beta = 1,720$, $\gamma = 1,737$. Der optische Charakter ist positiv. Die optische Achsenebene ist ungefähr parallel mit der Längsrichtung. $2V = 81^\circ$. Das spezifische Gewicht: 3,27. Härte: 5—6. Schmelzpunkt: 2080° .

Die β -Form ist zwischen 675 — 1410° stabil. Sie hat auch prismatische Gestalt, gehört zum rhombischen System und zeigt gute Spaltbarkeit nach dem Prisma. $\alpha = 1,722$, $\gamma = 1,733$. γ ist parallel mit der Prismenachse. Der Achsenwinkel ist groß. Dichte: etwa 3,28.

Die γ -Form ist beständig bei niederen Temperaturen. Die α - und β -Formen wandeln sich bei der Abkühlung in die γ -Modifikation um. Diese Form kann auch in Pulverform erhalten werden. Kristallsystem: monoklin. $c:\gamma = 3^\circ$, $\alpha = 1,640$, $\beta = 1,645$, $\beta = 1,654$. $2E = 52^\circ$. Optisch negativ. Die Achsenebene steht senkrecht zur Prismenachse. Die γ -Form hat eine Dichte von 2,97.

Die Schmelzen bis 50 % Mn_2SiO_4 —50 % Ca_2SiO_4 sind dem Tephroit sehr ähnlich. Die Kristalle sind rhombische Prismen mit guter prismatischer Spaltbarkeit und optisch - negativem Charakter.

Die kalkreicheren Schmelzen zerfallen zu einem Pulver. Unter dem Mikroskop beobachtet man dann unregelmäßige Körner. Die

¹⁾ l. c.

²⁾ P. GROTH, Chem. Kristallographie. II. Teil. S. 249. Leipzig 1908.

³⁾ A. L. DAY und Genossen, Die Kalkkieselreihe der Minerale. *Tschermak's Min. Mitt.* 26 (1907), 169—232. — P. GROTH, Chem. Kristallographie. II. Teil. S. 244—45. 1908. — E. DITTLER, Die Silicate und Aluminate des Zements. — DOELTER, Handb. d. Mineralchemie. I. S. 808. Dresden-Leipzig 1912. — W. DYCKERHOFF, Über den Verlauf der Mineralbildung beim Erhitzen von Gemengen aus Kalk, Kieselsäure und Tonerde. Inaug.-Diss. 1925, S. 23—32.

optische Orientierung dieser Körner konnte man wegen ihrer unregelmäßigen Begrenzung und wegen des Fehlens einer deutlichen Spaltbarkeit nicht bestimmen.

Die vorliegende Untersuchung wurde in dem Mineralogischen Institut der Universität Wien ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. E. DITTLER meinen aufrichtigsten Dank für seine mit Tat und Rat ständige Unterstützung auszusprechen.

Wien, Mineralogisches Institut der Universität, Juli 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. November 1927.

Chemische Konstitution der natürlichen Eisenoxydhydrate.¹⁾

Von N. S. KURNAKOW und E. J. RODE.

Mit 5 Figuren im Text.

Abschnitt I.

Physiko-chemische Analyse der Hydratformen.

§ 1. Bestimmte Hydrate. Die Arbeiten von WIEDEMANN, PAREAU, DEBRAY, ISAMBERT, HORSTMANN u. a. haben gezeigt, daß bei der Dissoziation eines festen Stoffes unter Bildung eines gasförmigen Zerfallsproduktes jeder Temperatur ein bestimmter Druck — der Dissoziationsdruck — entspricht, der von dem Mengenverhältnis der reagierenden festen Stoffe nicht abhängt. Diese Regel ist auch auf den Fall der Dissoziation von Kristallhydraten in Wasser und wasserfreies (bzw. wasserärmeres) Salz anwendbar. Auch hier ist der Wasserdampfdruck für eine gegebene Temperatur konstant; er wächst rasch mit zunehmender Temperatur. Falls die Substanz nicht sofort alles Wasser abspaltet, sondern wasserärmere Zwischenprodukte bildet, zeigen sich bei dem Übergang von einer Verbindung zur anderen plötzliche Sprünge des Gleichgewichtsdruckes. In diesen Punkten steht die Anzahl der Molekeln des Wassers zu derjenigen des Salzes in einem einfachen ganzzahligen Verhältnis, entsprechend dem Gesetz der multiplen Proportionen. Die Abhängigkeit der Wasserdampfspannung p von der Zusammensetzung x wird bei konstanter Temperatur durch eine unstete Linie (p, x) (Isotherme) dargestellt, die aus einzelnen geraden Abschnitten besteht. Bei der Wiederaufnahme von Kristallwasser erhalten wir dieselbe unstetige Kurve.

Da die Dampfspannung und die Geschwindigkeit der Wasserabgabe eines Hydrates von denen des nächstniedrigen Hydrats verschieden sind, so können wir aus diesen Größen die Anzahl und die Zusammensetzung der Hydrate bestimmen. Es ist dies eine der physikalisch-chemischen Analysenmethoden — die sog. „Tensi-

¹⁾ Aus den *Annalen d. Inst. f. phys.-chem. Analyse* 3 (1926), 305; übersetzt von E. RABINOWITSCH, Berlin.

metrie“. Die Geschwindigkeit der Wasserabgabe der Kristallhydrate hängt stark von Feinheitsgrad des Materials ab. Die Kristalle werden beim Wasserverlust trübe und zerfallen.

Vom Standpunkt der Phasenregel haben wir hier ein univariantes System aus zwei Komponenten vor uns (zwei feste und eine gasförmige, insgesamt also drei Phasen). Bei konstanter Temperatur ist die Dampfspannung eines Hydrats konstant, so lange beide festen Phasen (das höhere und das niedrigere Hydrat) noch vorhanden sind. Wenn das höhere Hydrat ganz verschwunden ist, wird das System bivariant — bis die Verwandlung des zurückgebliebenen Hydrats in das nächstniedrige einsetzt, d. h. bis wieder eine zweite feste Phase erscheint.

Die Erforschung des Zusammenhanges zwischen der Temperatur t und der Zusammensetzung x bei konstantem Druck p bildet den Gegenstand eines der umfangreichen Gebiete der physikalisch-chemischen Analyse, die unter den Namen „thermische Analyse“ bekannt ist. Indem man die Substanz bei immer steigender Temperatur bis zur Gewichtskonstanz erwärmt, und die Zusammensetzung als Funktion der Temperatur aufträgt, erhält man sog. $(x-t)$ -Kurven („Isobaren“, da $p = \text{konst.}$). Bei den Kristallhydraten sind das die sog. „Entwässerungskurven“. Die Form dieser Kurven gestattet Schlüsse auf die wahre Natur der verschiedenen Hydrate und auf die bei der Temperaturerhöhung erfolgenden Umwandlungen.

Zu demselben Zweck kann auch die Festlegung der Erwärmungskurven dienen, d. h. der Kurven, die die Abhängigkeit der Temperatur der Substanz von der Dauer der Erwärmung darstellen.

§ 2. Verbindungen vom Zeolith-Typus und feste Lösungen. Die Untersuchungen von DAMOUR¹⁾, FRIEDEL²⁾ und RINNE³⁾ haben gezeigt, daß der Wassergehalt einer Reihe gut kristallisierender Hydrate, nämlich der sog. Zeolithe, sich kontinuierlich ändern kann. Die Beobachtungen von TAMMANN⁴⁾ und LÖWENSTEIN⁵⁾ haben den stetigen Charakter der Wasserabgabe bei Zeolithen und einigen anderen kristallinen Stoffen (z. B. dem Magnesium-Platincyamid, den Oxalaten der seltenen Metalle und dem Strychninsulfat), mit

¹⁾ A. DAMOUR, *Ann. chim. phys.* (3) 53 (1858), 438.

²⁾ G. FRIEDEL, *Bull. Soc. minéral. Franç.* 19 (1896), 5, 14, 94, 363; 21 (1898), 5; 22 (1899), 5, 84.

³⁾ F. RINNE, *Neues Jb. f. Mineral.* 1897, II, 28; 1899, I, 1.

⁴⁾ G. TAMMANN, *Z. phys. Chem.* 27 (1898) 323; *Wied. Ann.* 63 (1897), 16.

⁵⁾ E. LÖWENSTEIN, *Z. anorg. Chem.* 63 (1909), 69.

abnehmendem Partialdruck von H_2O in der umgebenden Atmosphäre bewiesen. Gleichzeitig wurde gefunden, daß die Kristalle der Zeolithe und der ihnen analogen Substanzen bei der Wasserabgabe vollkommen durchsichtig bleiben. Wenn ein Kristall einen Teil seines Wassers abgibt und trotzdem einheitlich und durchsichtig bleibt, so bildet er zusammen mit dem Wasserdampf nach der Phasenregel ein bivariantes System (zwei Phasen und zwei Bestandteile). Wenn die Temperatur konstant ist, so hängt die Dampfspannung von der H_2O -Konzentration in der festen Phase ab. Die H_2O -Dampfspannungsisotherme (das x - p -Diagramm) wird daher durch eine stetige Kurve dargestellt.

Diese Wasserverbindungen gehorchen nicht dem Gesetz der multiplen Proportionen.

Die Beobachtungen von FRIEDEL, TAMMANN, LÖWENSTEIN u. a. sprechen für die Umkehrbarkeit dieser Prozesse, wenigstens in vielen Fällen, in gewissen Temperaturgrenzen und bei bestimmten Bedingungen der Entwässerung und der Wiederabsorption. Spätere Untersuchungen von BURDAKOW¹⁾ und KURNAKOW²⁾ über die Entwässerungs- und Wässerungsisothermen des Tetramin-Palladiumchlorids und der analogen Platinverbindung (Salze der zweiten REISER'schen Base) beweisen die Umkehrbarkeit der untersuchten Vorgänge. Zwischen den beiden Kurven zeigt sich aber eine Divergenz — eine Art Hysteresis. Die Formen der Entwässerungsdiagramme, die man bei den Pd- und Pt-Salzen findet, sind den Wasserdampfdruckkurven von kolloiden Systemen ähnlich. Das Verhalten des Wassers wird in letztem Fall durch die Entstehung fester Wasserlösungen bedingt. Ein analoges Verhalten ist für die verschiedensten Arten von chemischen Verbindungen charakteristisch, so, außer den obengenannten Stoffen, für verschiedene Hornblenden, Vivianit, kristallinische Eiweißstoffe usw.

Die Entwässerungskurven (x , t) und Erwärmungskurven (Zeit, t) sind bei diesen Stoffen von analogen Kurven bei wohldefinierten Hydraten ganz verschieden.

§ 3. Amorphe, kolloide Substanzen. Außer den Zeolithen und den ihnen ähnlichen gut kristallisierten Substanzen verhalten

¹⁾ W. J. BURDAKOW, *Journ. russ. Phys.-Chem. Ges.* 42 (1910), 730.

²⁾ N. S. KURNAKOW, Mitt. über wiss. techn. Arbeiten in der Republik, Nr. 2, März—April 1920, S. 97; *Nachr. d. Inst. f. Phys.-Chem. Analyse* 2 (1922—24), 482, 483; N. S. KURNAKOW und J. A. ANDREWSKI, *Ebenda* 2, S. 485 (Vivianit).

sich auch die amorphen kolloiden Stoffe in ähnlicher Weise. Auch sie gehorchen weder dem Gesetz der konstanten, noch demjenigen der multiplen Proportionen. Der Wasserdampfdruck ändert sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung, und die Entwässerung ist im allgemeinen Fall nicht umkehrbar.

Die Kurven, die die Entwässerung und die Erwärmung als Funktion des H_2O -Gehalts bzw. der Temperatur darstellen, sind bei diesen Stoffen stetig.

Die Eigenschaften der anorganischen Kolloide wurden zuerst besonders eingehend von VAN BEMMELEN¹⁾ untersucht. Er kam dabei zur Feststellung der Stetigkeit und Nichtumkehrbarkeit des Entwässerungsvorganges. Er fand, daß die Kolloide die Fähigkeit haben, unter bestimmten Bedingungen Modifikationen zu geben, die bei der Wiederherstellung derselben Bedingungen von der anderen Seite her nicht wieder entstehen.

§ 4. Hydratformen des Eisenoxyds. — Geschichtliches. Die Untersuchung der Eisenhydroxyde ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten gewesen; doch widersprechen sich die Ergebnisse in vielen Einzelheiten. TOMASI²⁾ teilte die Hydratformen des Eisenoxyds in zwei Reihen ein: in rote und gelbe Hydrate. Rote Hydrate können durch Alkalifällung von Ferrisalzen, die gelben Hydrate durch Oxydation der Ferroverbindungen dargestellt werden.

VAN BEMMELEN³⁾ untersuchte dann die synthetischen Eisenoxydhydrate vom Standpunkte ihres Wassergehalts. Er kam zur Schlußfolgerung, daß das braunrote Hydrogel, das aus verdünnten Lösungen von Ferrisalzen mittels Ammoniak gefällt wird, die Eigenschaften eines amorphen, kolloiden Stoffes besitzt. Das amorphe gelbe Eisenhydroxyd hält das Wasser fester zurück als das braunrote und kann verschiedene Verwandlungen erleiden.

Später unterzogen VAN BEMMELEN und KLOBBIE⁴⁾ alle vor ihnen angewandten Methoden zur Darstellung von kristallinischem Eisenhydroxyd einer kritischen Nachprüfung. Das Ergebnis war, daß ein sicher krystallinisches Eisenhydroxyd durch Auslaugen von hexagonal-kristallisiertem Natriumferrit gewonnen werden kann. Wahr-

¹⁾ VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* **5** (1893), 446; **13** (1896), 234; **18** (1898), 14, 98; **20** (1899), 185; **23** (1900), 11, 321; **32** (1902), 265; **36** (1903), 380; **49** (1906), 125; **62** (1909), 1.

²⁾ TOMASI, *Ber.* **12** (1879), 1929, 2334.

³⁾ VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 206.

⁴⁾ VAN BEMMELEN und E. KLOBBIE, *Journ. prakt. Chem.* [2] **46** (1892), 497.

scheinlich haben wir es aber bei den so gewonnenen Krystallen mit einer Pseudomorphieerscheinung zu tun.

RUFF¹⁾ wandte zur Darstellung definierter Eisenhydroxyde erhöhte Drucke an. Er fand, daß das rote kolloide Hydroxyd unter erhöhtem Druck (etwa 5000 Atm.) nach einigen Tagen in bestimmte Hydrate übergeht, nämlich bei 30—42,5° in das gelbe $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (dem natürlichen Limonit entsprechend), oberhalb 42,5° (bis 62,5°) in das gelbrote $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (dem Goethit entsprechend) und bei noch höherer Temperatur in das dem Hydrohämatit entsprechende ziegelrote $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Eine obere Temperaturgrenze für das Stabilitätsgebiet des letzten Hydrats wurde von RUFF nicht angegeben. Das gelbe Kolloid veränderte sich im Temperaturintervall von 40—70° unter den von RUFF angewandten Drucken nicht, so daß RUFF zur Vermutung kam, diese Hydratform sei „in Wirklichkeit kein Kolloid, sondern ein wahres Hydrat“. Zwei Mineralienproben, nämlich das Brauneisenerz und der Roteisenstein, veränderten sich in analogen Versuchen im Temperaturgebiet 70—75° (Brauneisenerz) bzw. 40—50° (Roteisenstein) gar nicht.

H. FISCHER²⁾ fand, daß die Limonite eine charakteristische Entwässerungskurve besitzen. Das Wasser wird zuerst schnell unterhalb 100° abgegeben. Bei 165° erfolgt eine neuerliche, allmähliche und langsamer verlaufende Wasserabgabe. Nach FISCHER entspricht dieses Verhalten des Limonits dem des gelben Kolloids. Er nimmt an, daß das rot-schwarze Kolloid dem Hämatit und das braun-rote dem Hydrat $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Die Existenz des Hydrohämatits als eines definierten Hydrats von der Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ hält er für zweifelhaft, aber nicht ausgeschlossen.

HINTZE³⁾ kommt in seinem „Handbuch der Mineralogie“ zur Schlußfolgerung, daß Limonit eine kolloidale Form des Goethits sein muß.

MÜGGE⁴⁾ machte Versuche der Entwässerung des Goethits bei verschiedener Feinheit der Verteilung. Er fand, daß die Lage der Diskontinuitätsstelle auf der Entwässerungskurve von der Korngröße abhängt. Bei zunehmender Feinheit der Teilchen verschiebt sich diese Stelle nach unten. Nach seinen Beobachtungen bleiben die Goethitproben bei der Erwärmung optisch homogen.

¹⁾ O. RUFF, *Ber.* **34** (1901), 3417.

²⁾ H. FISCHER, *Z. anorg. Chem.* **66** (1910), 37.

³⁾ HINTZE, *Handb. d. Miner.* **1** (2), 2008.

⁴⁾ MÜGGE, *N. Jahrb. d. Miner.* (1916) **I**, 55 und 66—69.

Einen sehr ausführlichen Beitrag zur Frage nach der Struktur der natürlichen Eisenhydroxyde bildet die neuere Untersuchung von POSNJAK und MERWIN¹⁾, die im geophysikalischen Laboratorium des Carnegie-Instituts in Washington ausgeführt wurde. Diese Forscher haben das spezifische Gewicht, die Zusammensetzung, die optischen und thermischen Eigenschaften einer Reihe von Proben verschiedener Herkunft untersucht. Sie kamen zum Ergebnis, daß in natürlichen Mineralien keine verschiedenen wohl definierten Eisenoxydhydrate vorkommen. Die einzige in der Natur auftretende definierte Verbindung ist das Monohydrat $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Diese Verbindung ist polymorph; sie kommt in der Natur in zwei kristallinen Modifikationen, als Goethit und Lepidokrokit, sowie amorph als Limonit vor. Bei der Untersuchung der thermischen Eigenschaften und des spezifischen Gewichts des Turjits kommen POSNJAK und MERWIN zur Folgerung, daß dieses Mineral wahrscheinlich eine feste Lösung von Goethit in Hämatit darstellt.

Unsere Beobachtungen sind mit diesen Ergebnissen in Einklang. Neuerdings haben SIMON und SCHMIDT²⁾ die künstlichen kolloiden Eisenoxydhydrate $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{-H}_2\text{O}$ (n . bis 5 und mehr) untersucht und stetige Entwässerungskurven gewonnen; aus diesen Kurven konnten keine Schlüsse auf die Existenz etwaiger definierter Hydrate gezogen werden.

Abschnitt II.

Die Methodik

der Erforschung der Erwärmungs- und Entwässerungskurven.

§ 5. Erwärmungskurven. Die übliche Methode zur Bestimmung der Erwärmungskurven wurde von uns so verändert, daß die Probe der untersuchten Substanz, statt sich allmählich zusammen mit dem ganzen elektrischen Ofen zu erwärmen, direkt in einen bis zur gewünschten Temperatur vorgewärmten Ofen hineingebracht wurde. Wenn eine neutrale Substanz (MgO) auf diese Weise untersucht wird, so ergibt sich für die Temperatur der Probe als Funktion der Erwärmungsdauer eine logarithmische Kurve (ab auf Fig. 1). Die Kurve nähert sich asymptotisch der geraden Linie, die der konstanten Ofentemperatur entspricht. Wenn man dagegen eine Substanz nimmt, die unterhalb der Ofentemperatur eine Verwandlung erleidet, so bilden sich auf der Erwärmungskurve charakteristische

¹⁾ E. POSNJAK und H. MERWIN, *Amer. J. Sci.* 47 (1919), 311.

²⁾ *Kolloidzeitschr.*, Ergänzungsband zu Bd. 36 (1925), 65.

Krümmungen aus. Für definierte Hydrate haben sie die Form von horizontalen Stufen; für feste Lösungen, die sich endotherm in-
einander verwandeln, sind es Knicke; bei exothermen Umwandlungen
beobachtet man ein sprungweises Ansteigen der Temperatur.

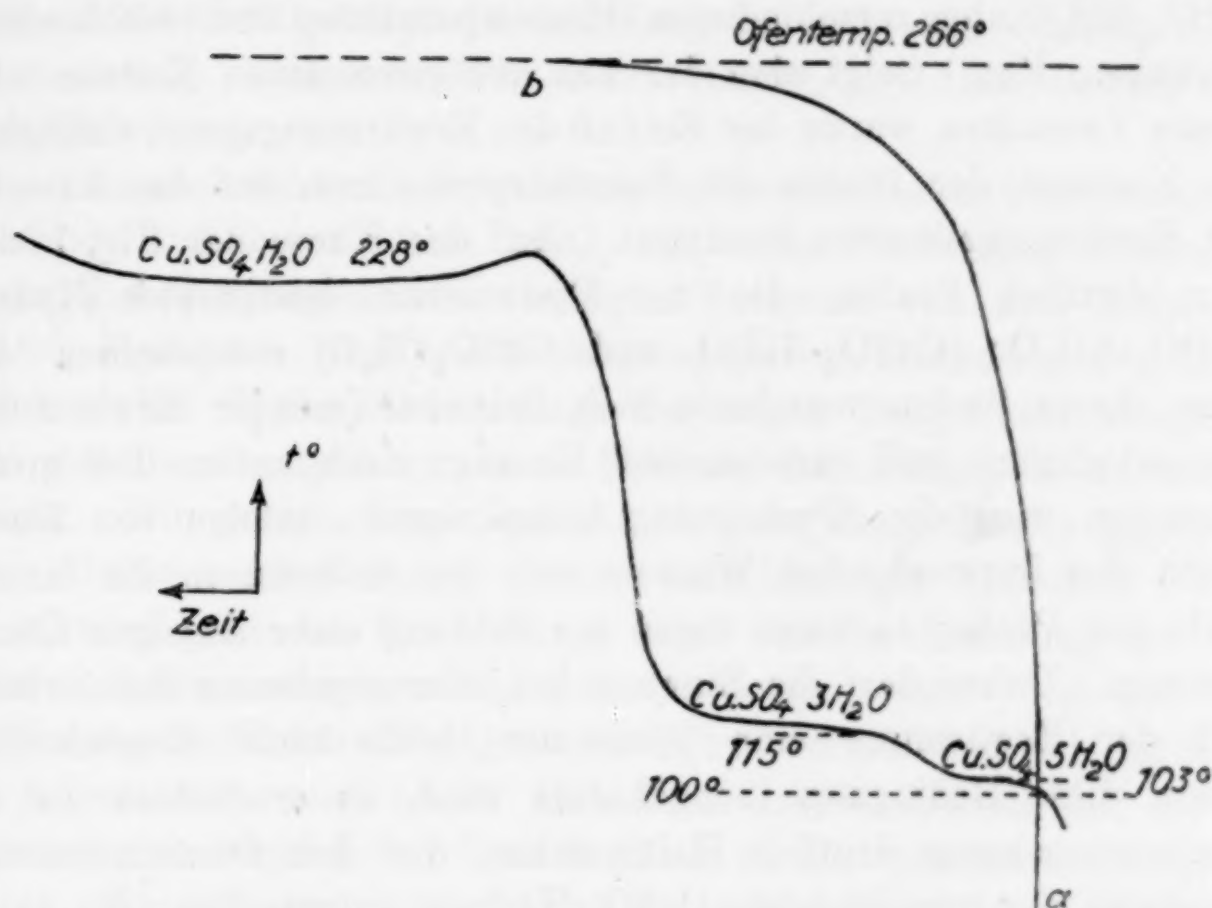


Fig. 1.

Eine analoge Methode wurde von RINNE¹⁾ bei seinen Unter-
suchungen über die Natur des Kristallwassers im Kupfervitriol und
Heulandit benutzt.

Für die Erwärmung wurde von uns ein vertikaler elek-
trischer Ofen verwendet. Die Probe wurde in einem Platin-
tiegel untergebracht; in das Innere der Substanz wurde die eine
Lötstelle eines Thermoelementes eingeführt. Wir benutzten ein
solches aus Platin-Platin-Rhodium. Die Erwärmungskurven wurden
mit Hilfe eines Registrierpyrometers von KURNAKOW aufgenommen.
Die „kalte“ Lötstelle des Thermoelementes wurde dauernd im
Wasserdampf von 100°C gehalten. Die Eichung der Temperatur-
skala geschah mit Hilfe folgender Fixpunkte:

Schmelzpunkt des Naphthalins	79,2°
Siedepunkt „ Wassers	100,0°
Schmelzpunkt „ Sn	232°
„ „ Zn	419°
„ „ Sb	631°

¹⁾ F. RINNE, *Neues Jahrb. d. Mineral.* 1 (1899), 1.

Um die Anwendbarkeit dieser Methode zur Untersuchung von unbekannten Hydratformen zu prüfen und die besten Versuchsbedingungen aufzusuchen, haben wir zuerst die Hydratformen des Kupfervitriols untersucht.

Wir bestimmten die Erwärmungskurven des Kupfervitriols, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, bei verschiedenen Ofentemperaturen und verschiedener Einwäge. Fig. 1 zeigt eine der von uns gewonnenen Kurven. Bei diesen Versuchen wurde der Einfluß der Erwärmungsgeschwindigkeit, der Einwäge, der Dichte der Substanzprobe usw. auf das Aussehen der Erwärmungskurven bestimmt. Auf der Kurve der Fig. 1 sieht man deutlich Stufen, die der Dissoziation bestimmter Hydrate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) entsprechen. Die Lage dieser Stufen verschiebt sich bei abnehmender Erwärmungsgeschwindigkeit und zunehmender Einwäge nach unten. Bei großen Einwägen wird die Erscheinung komplizierter, infolge von Destillation des freiwerdenden Wassers aus den äußeren in die inneren Teile der Probe; es kann sogar zur Bildung einer flüssigen Lösung kommen. Daher darf die Einwäge bei jeder gegebenen Geschwindigkeit der Erwärmung eine bestimmte Größe nicht überschreiten. Wenn diese Bedingung innegehalten wird, so erscheinen auf der Erwärmungskurve deutlich Haltepunkte, die den Dissoziationstemperaturen der verschiedenen CuSO_4 -Hydrate entsprechen; die so bestimmten Temperaturpunkte stimmen gut mit den durch Dampfdruckmessungen gewonnenen Dissoziationstemperaturen überein.

Tabelle 1.

Temperatur °C	Dampfdruck in mm Hg-Säule		
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
10	2,8	—	—
15	4	—	—
20	6	—	—
25	8,5	—	—
30	12,5	5	—
35	17	7,5	—
40	23	11	—
50 (v. Hoff)	47	30	4,4
60	72	45	—
80	263	168	—
100	680	525	—
163	—	—	11
186,5	—	—	44
206	—	—	143
220	—	—	666

In vorstehender Tabelle 1 sind die Dampfdrucke der verschiedenen CuSO_4 -Hydrate bei $10-120^\circ\text{C}$ (in mm Hg-Säule ausgedrückt) nach LESCOEUR¹⁾ zusammengestellt.

In Übereinstimmung mit den Zahlen der Tabelle 1 wurden von uns bei der Aufnahme der Erwärmungskurven Haltepunkte bei $102-107^\circ$ ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -Dissoziation), bei $117-120^\circ$ ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Dissoziation) und bei $228-230^\circ$ ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Dissoziation) festgestellt.

Demnach führt die Anwendung der beschriebenen Untersuchungsmethode auf das System $\text{CuSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen zum richtigen Nachweis von drei definierten CuSO_4 -Hydraten. Auf den Erwärmungskurven erscheinen drei Haltepunkte, drei Stufen, deren Lage derjenigen Temperatur entspricht, bei der der Dampfdruck eines Hydrats den Atmosphärendruck erreicht. Die genaue Lage und die Neigung dieser Stufen gegenüber der Abszissenachse hängt ab von verschiedenen Ursachen — wie Geschwindigkeit der Erwärmung, Grad der Zerkleinerung der Substanz, Zusammensintern bei der Erwärmung usw. Bei der Vergrößerung der Erwärmungsgeschwindigkeit verschieben sich die Stufen im allgemeinen nach oben. Man kann die Geschwindigkeit der Erwärmung so regeln, daß diese Methode zu Dissoziationstemperaturen führt, die mit den direkt durch Dampfdruckmessung der Hydrate bestimmten gut übereinstimmen.

Die beschriebene Methode gestattet also eine rasche Feststellung von Umwandlungen bei der Erwärmung einer Substanz.

Zur Erforschung der Hydratformen kann auch ein anderes Verfahren angewandt werden — nämlich die Aufnahme der Entwässerungskurven. Indem man eine Substanz bei gegebener Temperatur bis zur Gewichtskonstanz erwärmt und ihre Zusammensetzung (x) als Funktion der Temperatur (t) in ein Diagramm einträgt erhält man x - t -Kurven, deren Aussehen Aufschluß über die Natur der auftretenden Hydrate geben kann. Dieser Methode bediente sich in ausgedehnter Weise VAN BEMMELEN²⁾ bei seinen bekannten Untersuchungen über die Hydratformen der Hydroxyde des Berylliums, Aluminiums und Eisens.

Zur Erwärmung der Substanz bei der Festlegung der Entwässerungskurven benutzten wir einen horizontalen elektrischen Ofen

¹⁾ LESCOEUR, *Compt. rend.* 102 (1886), 1466.

²⁾ VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* 18 (1898), 144—146; VAN BEMMELEN und KLOBBIE, *J. für prakt. Chem.* [2] 46 (1892), 521.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 169.

von HERÄUS. Die sorgfältig gepulverte Substanzprobe wurde in einem Wägeschiffchen in den Ofen gesetzt und solange bei konstanter Temperatur gehalten, bis im Laufe von 24 Stunden keine Gewichtsänderung mehr beobachtet werden konnte.

Abschnitt III.

Thermische Analyse der Eisenerze.

§ 6. Allgemeine Übersicht. Gewöhnlich nimmt man die Existenz folgender Mineralien an, die bestimmte Eisenoxyhydrate darstellen sollten:

1. Xanthosiderit	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2. Limonit	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
3. Hydrogoethit	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{4}{3}\text{H}_2\text{O}$
4. Goethit und Lepidokrokit	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
5. Hydrohämatit und Turjit	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Von diesen Hydraten ist der Goethit oder Eisenoxydmonohydrat physikalisch und chemisch am besten erforscht.

Tabelle 2 enthält die Daten über die von uns untersuchten Proben. Sie stammen aus den umfangreichen Sammlungen der mineralogischen Museen des Berginstituts und der Akademie der Wissenschaften. Wir erlauben uns, den Vorständen dieser Institute für die uns erwiesene Hilfe auch an dieser Stelle zu danken. In Tabelle 2 ist der Wassergehalt, bei einigen Proben auch das spezifische Gewicht der Proben angegeben. Die Dichte wurde mit Hilfe eines gewöhnlichen Pyknometers (in Wasser) bestimmt.

Alle von uns gewonnenen Erwärmungs- und Entwässerungskurven von Eisenerzen können auf vier Grundtypen zurückgeführt werden: I. Hydrohämatit; II. Goethit; III. Limonit (Brauneisenerz) und IV. Xanthosiderit (Bohnerze).

§ 7. Erwärmungskurven der Hydrohämatite (Typus I). Auf Fig. 2 (Nr. 1 und 2) und Fig. 3 (Nr. 2 und 3) sind einige typische Erwärmungskurven des Hämatits aufgetragen. Diese Kurven haben die für feste Lösungen charakteristische Gestalt. Im Punkte *a* findet man einen Knick, der dem einsetzenden Zerfall der festen Lösung und stetiger Wasserabgabe entspricht. Man kann daraus schließen, daß das in Hydrohämatiten enthaltene Wasser nach der Art des Zeolithwassers gebunden ist; d. h. es ist wahrscheinlich als feste Lösung vorhanden. Damit ist der rote Strich der Hämatite im Einklang, der sie von den Mineralien der Gruppen II—IV unterscheidet; die letzteren geben einen braunen Strich.

Tabelle 2.

Nr.	Bezeichnung, unter der die Substanz erhalten wurde	Fundort	H ₂ O- Gehalt	Anmerkungen
I. Hydrohämatische				
1	Hydrohämatis	Grube Luise bei Horhausen, Coblenz (Rheinpreußen); aus dem Museum des Berginstituts	7,51	Spez. Gew. 4,41
2	Hydrohämatis	Neuenberg (Württemberg); Mus. der Akademie der Wissensch. Nr. 6170	7,98	Strahlig-faserige Aggregate, spez. G. 4,42
3	Hydrohämatis (Rinde)	Grube Bakal, Simskoj Sawod (Mus. des Berginstituts)	5,42	Faserig mit glatter glänzender Oberfläche; als Glaskopf auf Brauneisenstein; spez. Gew. 4,51
4	Hydrohämatis (Rinde)	Grube Bakal, Simskoj Sawod (Mus. des Berginstituts)	5,91	In Krustenformen mit glatter glänzender Oberfläche auf Brauneisenstein; spez. Gew. 4,57
5	Roter Glaskopf	Johanngeorgenstadt (Museum des Berginstituts)	0,60	
II. Goethite, Lepidokrokite				
6	Goethit	U. S. A.; Michigan, Marquette, Neguance (Mus. der Akad. der Wiss., Nr. 1200)	9,89	Strahlig-faserige Aggregate; spez. Gew. 4,20
7	Goethit	Deutschland, Westfalen Hollerter Zug (Mus. der Akad. der Wiss.)	10,61	
8	Lepidokrokit	Westerwald bei Grund, Harz (Mus. des Berginstituts; Nr. 204, 25)	11,22	Nierenförmig, in strahlig-faserigen Aggregaten; spez. Gew. 3,95
9	Lepidokrokit	Grube Bakal (Kreis Slatoust) (Mus. des Berginstituts)	10,89	Schuppenartig-faserige Aggregate auf Brauneisenstein; spez. Gew. 3,88
10	Goethit (strahlige Aggregate)	Deutschland, Nassau (Mus. der Akad. der Wiss., Nr. 5387)	10,82	Strahlig-faserige Aggregate aufschuppigen Lepidokrokitgebilden
10a	Goethit (schuppige Aggregate)	Deutschland, Nassau (Mus. der Akad. der Wiss., Nr. 5387)	11,17	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Nr.	Bezeichnung, unter der die Substanz erhalten wurde	Fundort	H ₂ O- Gehalt	Anmerkungen
III. Limonite, Brauneisensteine usw.				
11	Limonit	Gouvern. Enissejsk, 2,5 km von Krassnojarsk (Mus. der Akad. der Wiss., Nr. 3082)	12,96	
12	Bohnerz	Gouv. Nowgorod (von N. J. Podkopajew)	11,24	Oolithisch
13	Limonit ¹⁾	Grube Karassew, Revier Nowo-Issetsk, Gouv. Perm (Mus. der Akad. der Wiss., Nr. 15333)	12,43	Dichte Aggregate; spez. Gew. 3,95
14	Limonit	Gouv. Enissejsk, Bez. Minussinsk, am Usun-Tschun-Fluß (Mus. der Akad. der Wiss., Nr. 20417)	13,14	Faseriger Bau; spez. Gew. 3,89
15	Limonit	Ungarn, Szirk (Mus. der Akad. der Wiss., Nr. 5037)	13,19	
16	Limonit	Italien, Verona (Mus. der Akad. der Wiss., Nr. 6045)	13,18	
17	Limonit	Grube Beresow, Gouv. Ekaterinburg (Mus. der Akad. der Wiss., Nr. 9532)	12,76	Pseudomorphosen nach Pyrit
18	Limonit ²⁾	Ural, Revier Syssert (Mus. der Akad. der Wiss., Nr. 5844)	12,81	Dichte Masse mit einem pechartigen Glanz im Bruch; spez. Gew. 4,00
19	Brauneisenstein	Grube Bakal, Ural (Mus. des Berginstituts)	11,83	
20	Brauneisenstein	Nowyi Ufalej, Ural (Mus. des Berginstituts)	11,30	
21	Limonit	Sinara-Fluß, Gouv. Ekaterinburg (Mus. d. Akad. d. Wiss., Nr. 7338)	12,02	Strahlig-faserig; spez. Gew. 4,01
22	Limonit	Grube Karatschew, Revier Nowoissetzsk	11,10	Faserige Aggregate
23	Limonit	Dorf Kossoj-Brod, Bez. Ekaterinburg (Mus. der Akad. der Wiss.)	10,85	Pseudomorphosen nach Pyrit
24	Limonit	Alapajewsk, Bez. Werchoturje, Gouv. Perm (Mus. der Akad. der Wiss., Nr. 9263)	11,21	
25	Limonit	Sinara-Fluß, Bez. Kamyschlow, Gouv. Perm (Mus. der Akad. der Wiss., Nr. 7336)	11,34	

¹⁾ Unter der Bezeichnung „Turjit“ erhalten; stellt in Wirklichkeit dichte Limonit-Aggregate dar.

²⁾ Für Turjit gehalten.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Nr.	Bezeichnung, unter der die Substanz erhalten wurde	Fundort	H ₂ O- Gehalt	Anmerkungen
IV. Xanthosiderite, Bohn-Seeerze				
26	Xanthosiderit	Raschau bei Schwarzenberg, Sachsen (Mus. des Berginstituts, Nr. 207, 2)	13,83	Strahlig-faserige Aggregate von brauner Farbe
27	Bohn-Seeerz	Finnland, Aeglar-See (Mus. des Berginstituts)	16,73	
28	Bohn-Seeerz	Gouv. Olonetz (Mus. des Berg- instituts)	17,79	
29	Limonit (viel Mn)	Grube Jelnitschansk, Bez. Theo- dosien, Taurisches Gouv. (Mus. der Akad. des Wiss., Nr. 15 649)	16,53	Als einzelne Körner
30	Xanthosiderit	Kamenskij Sawod, Gouv. Perm (Mus. d. Berginstituts, Nr. 207, 1)	11,84	Strahlig-faserige Aggregate von brauner Farbe auf Braun- eisenstein; spez. Gew. 3,76

Folgende Tabelle 3 enthält die Temperaturen, bei denen die Kurven der von uns untersuchten Proben einen Knick zeigten. Diese Zahlen entsprechen der maximalen Erwärmungsgeschwindigkeit: Erwärmung von Zimmertemperatur auf 420—440° innerhalb von 15 Minuten, bei einer Einwage von 2 g.

Tabelle 3.

Nr. in Tabelle 2	Name	% H ₂ O	Knickpunkt auf der Erwärmungskurve	Anmerkung
3	Hydrohämatit	5,42	150°	
1	„	7,51	135°	
2	„	7,98	129°	Probe unter der Be- zeichnung „Limo- nit“ erhalten

Demnach liegt der Knickpunkt der Kurve bei der gewählten Erwärmungsgeschwindigkeit bei 129—150°. Der maximale Wassergehalt beträgt in den von uns untersuchten Hydrohämatiten 7,98 % (Nr. 2); man kann also die maximale Wasserkonzentration in der hämatitischen festen Lösung gleich etwa 8 % setzen.

§ 8. Erwärmungskurven der Goethite und Lepidokrokite (Typus II). Fig. 2 zeigt einige typische Erwärmungskurven der Goethite (Nr. 6 und 7) und Lepidokrokite (Nr. 8 und 9), die wir bei unseren Versuchen gewonnen haben.

Diese Kurven haben einen deutlich ausgesprochenen Haltepunkt — eine Stufe, die der Zersetzung des Monohydrats entspricht. Da diese Stufe für gut kristallisierten Goethit charakteristisch ist, so können wir sie als „Goethit-Stufe“ bezeichnen. Erwärmung oberhalb der Temperatur des Haltepunktes führt zu einer Änderung der Farbe der pulverisierten Substanz von gelb in dunkelrot.

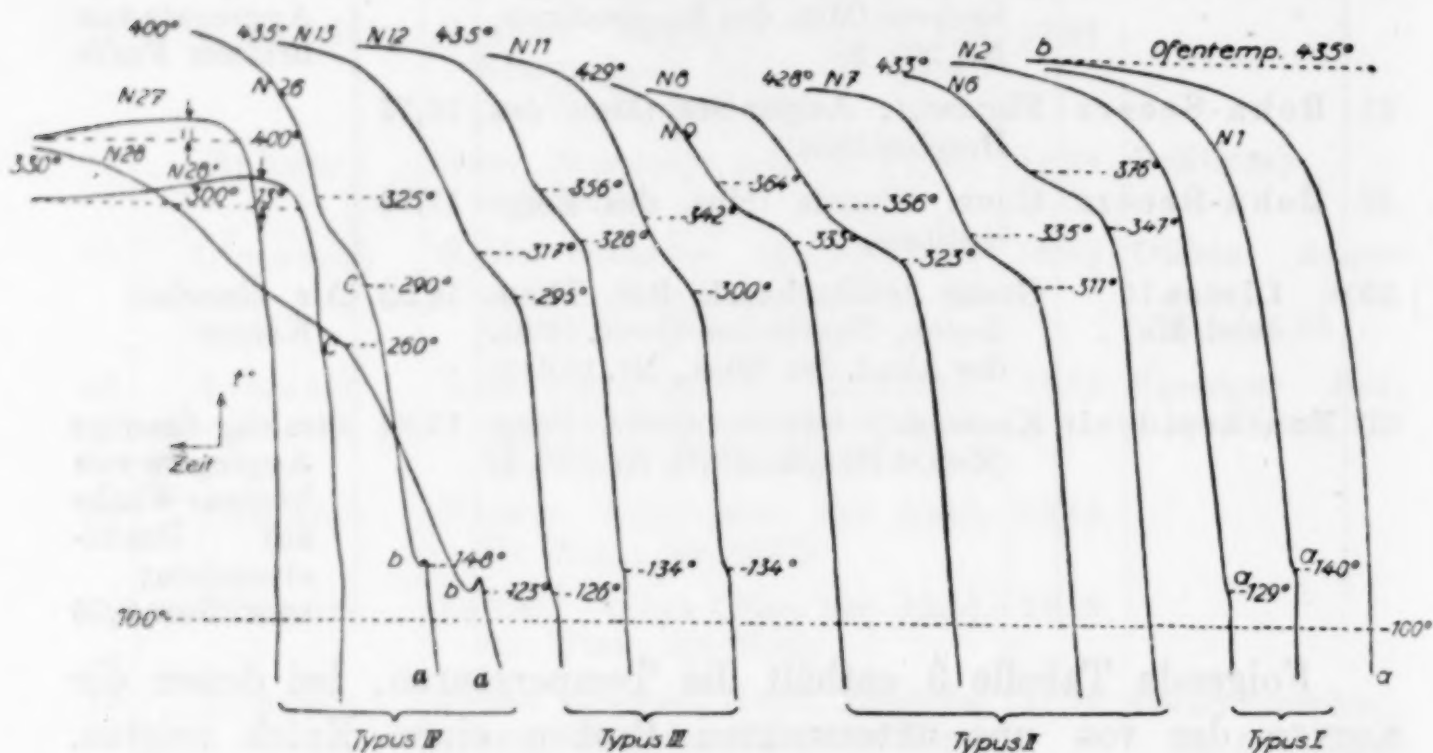


Fig. 2. Erwärmungskurven.

In Tabelle 4 sind die Temperaturintervalle vereinigt, die der Zersetzung des Monohydrats entsprechen; die Zahlen beziehen sich auf eine Erwärmung von Zimmertemperatur auf 420—440° innerhalb von 15 Min. (Einwage 2 g).

Tabelle 4.

Nr. in Tabelle 2	Name	% H ₂ O	Temperaturintervall der Goethit-Stufe
6	Goethit	9,89	347—376°
7	„	10,61	311—335°
10	„	10,82	311—330°
9	Lepidokrokit	10,89	333—364°
8	„	11,22	323—356°

§ 9. Erwärmungskurven der Limonite, der Brauneisensteine usw. (Typus III). Wenn das Mineral mehr Wasser enthält als der Formel des Monohydrats entspricht, so erscheint auf den Erwärmungskurven, außer der Goethit-Stufe, noch ein tiefer gelegener Knick, der dem Anfang einer ununterbrochenen Wasserdampfabgabe entspricht.

Auf Fig. 2 sind einige der zu diesem Typus gehörigen Kurven (Nr. 11, 12, 13) aufgetragen. Tabelle 5 enthält die Temperaturdaten für die Knickpunkte (Zersetzung der festen Lösung) und die Haltepunkte (Goethit-Stufe). Die Erwärmungsgeschwindigkeit war dieselbe wie oben.

Tabelle 5.

Nr. in Tabelle 2	Name	% H ₂ O	Goethit-Stufe	Knickpunkt
14	Limonit	13,14	329—345°	128°
15	"	13,19	304—333°	135°
16	"	13,18	304—336°	125°
11	"	12,96	300—342°	134°
17	"	12,76	308—390°	124°
18	"	12,81	282—320°	128°
13	"	12,43	295—317°	126°
12	Bohnerz aus dem Gouv. Nowgorod	11,24	328—356°	134°

§ 10. Erwärmungskurven der Xanthosiderite und der Bohn-Seeerze (Typus IV). Wenn die Konzentration der festen Goethitlösung eine gewisse Grenze (etwa 14 Gew.-Proz. H₂O) erreicht, so erscheint auf den Erwärmungskurven eine charakteristische Biegung. An dieser Stelle wird manchmal sogar Überhitzung beobachtet. Sie entspricht wahrscheinlich der Zersetzung einer festen Lösung von maximaler Konzentration. Wir bezeichnen diese feste Lösung als „Xanthositherit-Lösung“.

Kurven von diesem Typus findet man in Fig. 2 und 3 unter Nr. 26, 27, 28 und 28'. Der Abschnitt *ab* entspricht der Erwärmung der Xanthosiderit-Lösung. Es erfolgt eine Unstetigkeitsstelle der Kurve im Punkte *b*; ihr Auftreten beweist die Zersetzung der erwähnten festen Lösung und ihren Übergang in die „goethitische“ feste Phase; später erscheint auf den Kurven auch die Goethit-Stufe.

In folgender Tabelle 6 werden die Zersetzungstemperaturen der Xanthosideritlösung und die Lage der Goethit-Stufen in den Kurven

Tabelle 6.

Nr. in Tabelle 2	Mineral	% H ₂ O	Goethitstufe	Beginn der Zersetzung der Xanthosideritlösung
27	Bohn-Seeerz	16,73	260—325°	126°
28	Bohn-Seeerz	17,79	260—297°	126°
29	Limonit	16,53	300—352°	120°
26	Xanthosiderit	13,83	290—325°	148°

von diesem letzten Typus zusammengestellt. Die Erwärmungsgeschwindigkeit bleibt in allen Fällen dieselbe.

Wie aus den Tabellen ersichtlich, verändert sich die Lage der analogen Knicke in den einzelnen Kurven; jedoch ist die auftretende Verschiebung relativ klein.

Abschnitt IV.

Entwässerungskurven der natürlichen Eisenoxydhydrate.

§ 11. Ähnlich wie die Erwärmungskurven, können auch sämtliche Entwässerungskurven der verschiedenen Eisenoxydhydrate auf vier Haupttypen zurückgeführt werden.

Typus I. Hydrohämatite. Auf Fig. 3 sind unter Nr. 2 und 3 die Entwässerungskurven von Hydrohämatiten angeführt. Dasselbst

Hydrohämatit Nr. 3. Hydrohämatit Nr. 2. Bohn-Seeerz Nr. 27. Bohn-Seeerz Nr. 28.

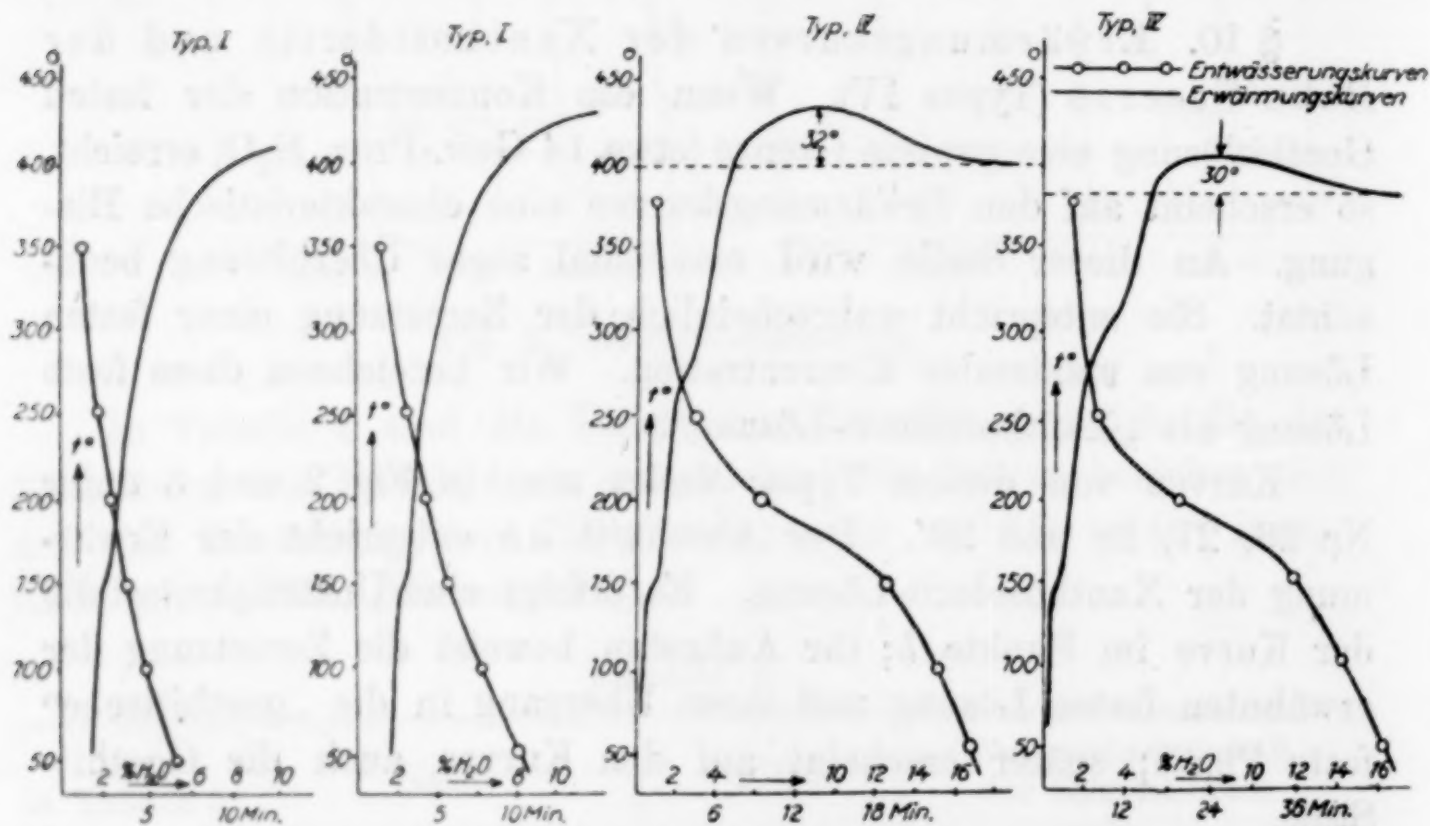


Fig. 3.

sind zum Vergleich auch die Erwärmungskurven derselben Proben aufgetragen.

Diese Kurven sind typisch für feste Lösungen. Wie im Falle der Erwärmungskurven unterscheiden sich die Entwässerungskurven der Hydrohämatite scharf von den entsprechenden Kurven aller anderen Eisenoxydhydrate. Die Hydrohämatitkurven zeigen keine scharfen Knicke oder Unstetigkeiten; sie steigen gleichmäßig an. Dieses deutet auf eine allmähliche Wasserabgabe, die parallel zur

Temperaturerhöhung geschieht. Es folgt daraus, daß die Hydrohämatische keine bestimmte Hydrate enthalten; wir müssen annehmen, daß sie feste Lösungen von Wasser im Eisenhydroxyd darstellen.

§ 12. Typus II und III. Goethite, Limonite, Brauneisenerze. Auf Fig. 4 sind unter Nr. 12, 14, 18 und 19 die Entwässerungsdiagramme für einige von uns untersuchte Mineralproben von diesem Typus angeführt; zum Vergleich sind auch die entsprechenden Erwärmungskurven mit aufgetragen. Jede Kurve besteht gleichsam aus zwei Ästen: der obere Ast, *ab*, ist gegenüber dem unteren, *cd*,

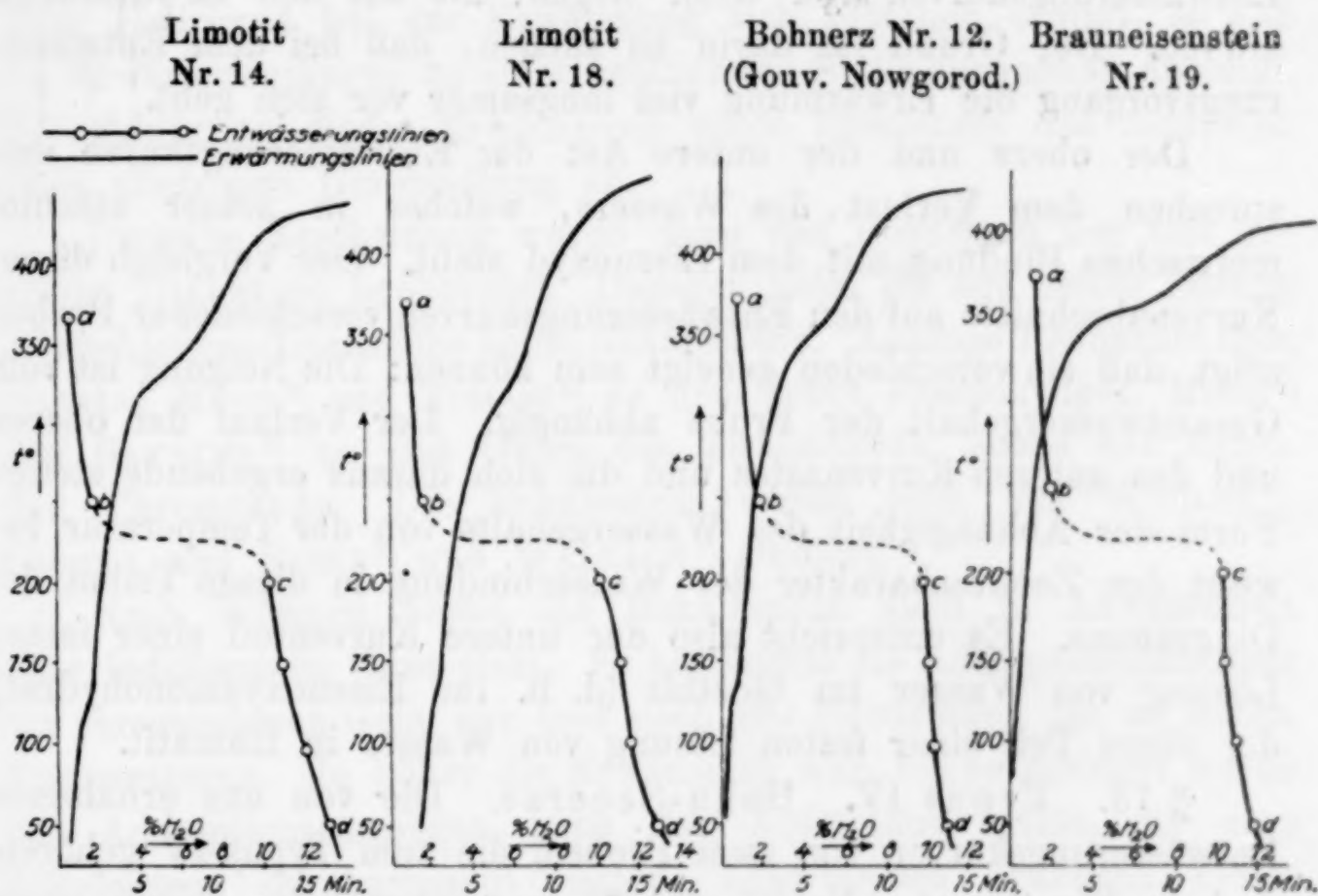


Fig. 4.

mehr oder weniger stark geneigt, und von ihm durch eine Unstetigkeitsstelle, *bc*, getrennt. Der mittlere punktiert gezeichnete Kurvenabschnitt, *bc*, entspricht der Zersetzung des Monohydrats; hier ändert sich die gelbe Farbe der gepulverten Substanz in Rot. Theoretisch müßte diese Umwandlung stets bei einer bestimmten Temperatur stattfinden; doch konnten wir, infolge der Nichtumkehrbarkeit der Reaktion, nur eine obere und eine untere Temperaturgrenze der Zersetzung bestimmen.

In Tabelle 7 findet man diese Temperaturintervalle der Monohydratzersetzung zusammengestellt, wie wir sie aus den Entwässerungs- und aus den Erwärmungskurven gefunden hatten.

Tabelle 7.

Nr. in Tabelle 2	Mineral	% H ₂ O	Zersetzungsintervall	
			aus der Erwärmung	aus der Entwässerung
12	Bohnerz (Gouv. Nowgorod)	11,24	328—356°	200—250°
14	Goethit	13,14	321—345°	200—250°
19	Brauneisenstein	11,83	320—386°	200—250°
18	Limonit	12,81	282—320°	200—250°

Wenn man die nach den beiden Methoden gewonnenen Zahlen miteinander vergleicht, so sieht man, daß die Haltestellen auf den Entwässerungskurven viel tiefer liegen, als auf den Erwärmungskurven. Der Grund ist darin zu suchen, daß bei dem Entwässerungsvorgang die Erwärmung viel langsamer vor sich geht.

Der obere und der untere Ast der Entwässerungskurve entsprechen dem Verlust des Wassers, welches in keiner stöchiometrischen Bindung mit dem Eisenoxyd steht. Der Vergleich dieser Kurvenabschnitte auf den Entwässerungskurven verschiedener Proben zeigt, daß sie verschieden geneigt sein können: Die Neigung ist vom Gesamtwassergehalt der Probe abhängig. Der Verlauf der oberen und des unteren Kurvenastes und die sich daraus ergebende stetige Form der Abhängigkeit des Wassergehalts von der Temperatur beweist den Zeolithcharakter der Wasserbindung in diesen Teilen des Diagramms. Es entspricht also der untere Kurventeil einer festen Lösung von Wasser im Goethit (d. h. im Eisenoxydmonohydrat), der obere Teil einer festen Lösung von Wasser in Hämatit.

§ 13. Typus IV. Bohn-Seeerze. Die von uns erhaltenen Entwässerungskurven von zwei Proben, die zum Typus IV gehören, sind in Fig. 3 unter Nr. 27 und 28 angeführt. Sie zeigen einen eigentümlichen Verlauf. Der obere und der untere Teil der Kurve steigt relativ flach an, so daß der eine fast stetig in den anderen übergeht. Diese Kurvengestalt zeigt eine Ähnlichkeit mit der Form der Entwässerungskurven von amorphen Substanzen (Gelen).

In Tabelle 8 findet man die Zersetzungsintervalle, bestimmt aus den Entwässerungs- wie aus Erwärmungskurven.

Tabelle 8.

Nr. in Tabelle 2	Mineral	% H ₂ O	Zersetzungsintervall	
			aus der Erwärmung	aus der Entwässerung
27	Bohn-Seeerz	16,73	260—325°	150—250°
28	„	17,79	260—297°	150—250°

Die Zersetzung des Monohydrats erfolgt hier bei niedrigerer Temperatur, als bei den vorher untersuchten Proben. Diese Erscheinung hängt zusammen mit einer Besonderheit im Verhalten der Bohn-Seeerze bei der Erwärmung, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen wird.

Abschnitt V.

Rekaleszenzerscheinungen.

§ 14. Allgemeine Übersicht. Die Erscheinung der Rekaleszenz wurde zuerst von BERZELIUS am gefällten Chromhydroxyd entdeckt. Sie besteht darin, daß das aus wäßriger Lösung gefällte Hydroxyd bei der Erwärmung sich plötzlich erhitzt, so daß die Erwärmungskurve an einer bestimmten Stelle sprunghaft ansteigt. Zur Erklärung dieser Erscheinung nahm BERZELIUS das Auftreten einer allotropen Umwandlung an.

Dieselbe Erscheinung wurde dann von ROSE¹⁾ an der kalt gefällten Titansäure beobachtet. Dagegen zeigt die aus heißer Lösung abgeschiedene Titansäure keine Rekaleszenz. Analoge Beobachtungen machten MUCK²⁾ und TOMASI³⁾ an dem roten Eisenoxydgel, RUEB⁴⁾ und BAYKOFF⁵⁾ an den Gelen des Zirkonoxys, sowie des Eisen- und Chromoxys. Die Rekaleszenz wurde noch von WÖHLER⁶⁾, ENDELL und RIEKE⁷⁾ und WALLACH⁸⁾ studiert.

Nach WÖHLER findet die Rekaleszenz auch in Anwesenheit aller indifferenten Gase statt. Er bestimmte die Adsorptionsfähigkeit der verschiedenen Gele, vor und nach der Erwärmung bis zu hohen Temperaturen. Je höher die Erwärmung war, um so geringer wurde das Adsorptionsvermögen nach der Abkühlung. Gele, die eine Rekaleszenz durchgemacht hatten, adsorbierten praktisch nichts mehr, obwohl sie vor der Erwärmung ein hohes Adsorptionsvermögen besaßen. Dadurch war bewiesen, daß die Rekaleszenz zu einer starken Abnahme der Oberflächenenergie der Substanz führt.

Nach den Beobachtungen von WÖHLER und von ENDELL und RIEKE darf man annehmen, daß die Wärmeentwicklung bei der

¹⁾ H. ROSE, *Pogg. Ann. d. Phys.* 61 (1843), 507.

²⁾ MUCK, *Jahresberichte d. Chemie* 1867, S. 287.

³⁾ D. TOMASI, *Berl. Ber.* 1879, S. 1929.

⁴⁾ R. RUEB, *Z. anorg. Chem.* 43 (1905), 282.

⁵⁾ A. A. BAYKOFF, *Journ. Russ. Chem. Ges.* 39 (1907), 660.

⁶⁾ L. WÖHLER, *Kolloid-Z.* 9 (1912), 241.

⁷⁾ K. ENDELL und R. RIEKE, *Centralblatt f. Mineral.* 1914, S. 296.

⁸⁾ R. WALLACH, *Compt. rend.* 159 (1914), 49.

Rekaleszenz die Folge einer Veränderung der Korngröße sei; die Substanz geht aus dem amorphen oder mikrokristallinen in den grobkristallinen Zustand über, wobei sich ein großer Betrag der Oberflächenenergie in Wärme verwandelt. Doch gelang es ENDELL und RIEKE nicht, die kristallinische Natur der Proben nach der Rekaleszenz zu beweisen; sie schienen bei der Prüfung mit gekreuzten Nikols vollständig amorph zu sein. Eine längere Erwärmung der Substanz bei einer Temperatur unterhalb des Rekaleszenzpunktes führt zu einer allmählichen Abnahme der Oberflächenenergie so daß bei späterer Temperaturerhöhung keine Rekaleszenz mehr stattfindet.

Nach MUCK und TOMASI zeigt das aus Ferrisalzen mit Ammoniak gefällte Eisenhydroxyd Rekaleszenz; dagegen das aus Ferrosalzen durch Fällung und nachträgliche Oxydation an der Luft gewonnene nicht. Diese Tatsache wurde von BAYKOFF, sowie von ENDELL und RIEKE bestätigt. Die Temperaturen, bei denen die Rekaleszenz von Eisenoxydhydraten ihr Maximum erreicht, werden von verschiedenen Beobachtern wie folgt angegeben:

BAYKOFF	380° (Beginn) bis 550° (Ende)
WALLACH	400°
ENDELL und RIEKE	450°
WÖHLER	540°

§ 15. Rekaleszenz der Bohn-Seeerze. Wir haben festgestellt, daß die Bohn-Seeerze (aus dem Gouv. Olonetz und aus Finnland) beim Erwärmen Rekaleszenzerscheinungen zeigen. Die entsprechenden Erwärmungskurven weisen scharfe Sprünge auf. In Fig. 2 und 3 (Nr. 27, 28 und 28') findet man einige der von uns gewonnenen Ergebnisse graphisch dargestellt. Der Beginn der Rekaleszenz ist schon bei 325° sichtbar, die maximale Intensität der Erscheinung wird bei etwa 400° erreicht. Die erreichte Überhitzung beträgt bis 32°, bei einer Einwage von 5 g.

Die Rekaleszenz ist, soweit uns bekannt, bis jetzt an natürlichen Eisenoxydhydraten noch nie beobachtet worden, so daß unsere Beobachtungen die ersten dieser Art sind. Diese Erscheinung gibt wichtige Winke für die Erklärung der Entstehungsgeschichte und der Natur der Bohn-Seeerze.

Das Auftreten der Rekaleszenz, sowie die eigentümliche Gestalt der Erwärmungs- und Entwässerungskurven dieser Erze, beweist ihre Ausnahmestellung unter den natürlichen Eisenoxydhydraten, die in der Art der Entstehung und der späteren Geschichte der

Erze begründet sein muß. Die obere Goethit-Stufe ist auf den Erwärmungskurven dieser Hydrate nicht so stark ausgebildet, wie bei den typischen Goethiten und Lepidokrokiten. Diese Stufe liegt hier bei $260-325^{\circ}$, also tiefer, als sonst; dasselbe bezieht sich auf die Unstetigkeitsstelle auf den Entwässerungskurven ($150-250^{\circ}$). Bei typischen Goethiten beginnt die Haltestelle auf den Erwärmungskurven bei $311-335^{\circ}$ und dauert bis $333-365^{\circ}$; die Unstetigkeitsstelle auf den Entwässerungskurven liegt bei $200-250^{\circ}$. Der untere Kurvenast bildet bei den Bohnerzen fast die Fortsetzung des oberen (Fig. 3, Nr. 27 und 28); wie erwähnt, bringt dieses Verhalten die Bohn-Seeerze in Analogie zu den amorphen Gelen.

Dagegen ist das typische Bohnerz Nr. 12 (Fig. 4) aus dem Gouv. Nowgorod nach seinen Erwärmungs- und Entwässerungskurven dem Goethit vollkommen analog; dieses Erz zeigt auch keine Rekaleszenzerscheinungen.

Das beschriebene eigentümliche Verhalten der Bohn-Seeerze kann man durch deren relativ rezenten Ursprung erklären. Diese Erze sind junge, primäre Ablagerungen, die vor unseren Augen entstehen. Als Folge von Temperatur- und Zeiteinflüssen (von Koagulation und Altern) gehen sie aus dem amorphen oder sehr feinkristallinen Zustand in die gröber-kristallinische Form über. Es entstehen dadurch sekundäre Formen, zu denen z. B. das Bohnerz Nr. 12 aus dem Gouv. Nowgorod gerechnet werden muß. Von diesem Standpunkt aus stellt die Lage der Goethit-Stufe auf den Erwärmungskurven und die Unstetigkeitsstelle auf den Entwässerungskurven der Goethite sozusagen den idealen Grenzzustand dar. Die obere Halte- bzw. Unstetigkeitsstelle der Bohn-Seeerze nähert sich mit der Zeit dieser Grenzlage.

Zusammenfassung.

1. Als Ergebnis der Untersuchung von natürlichen Eisenoxyden kommen wir zur Schlußfolgerung, daß keine verschiedenen Eisenoxydhydrate mit bestimmten molekularen Wassergehalten existieren. Das einzige mögliche definierte Hydrat ist das Monohydrat $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Diesem entspricht wahrscheinlich der natürliche Goethit und Lepidokrokit. Der Beweis für die tatsächliche Existenz des Goethits als einer definierten stöchiometrischen Verbindung $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ muß erst durch weitere physikalisch-chemische Untersuchungen erbracht werden.

2. Alle natürlichen Eisenoxydhydratformen können, nach dem Charakter der Wasserbindung, in drei Klassen geteilt werden. Fig. 5 zeigt ein Diagramm der Entwässerung der natürlichen Eisenoxydhydrate. Die drei Klassen sind wie folgt zu charakterisieren:

a) Klasse 1. Hydrohämatite (α -Phase) von veränderlicher Zusammensetzung. Das in dieser Phase enthaltene Wasser ist von Zeolith-Charakter, d. h. es ist als feste Lösung im Hämatit enthalten.

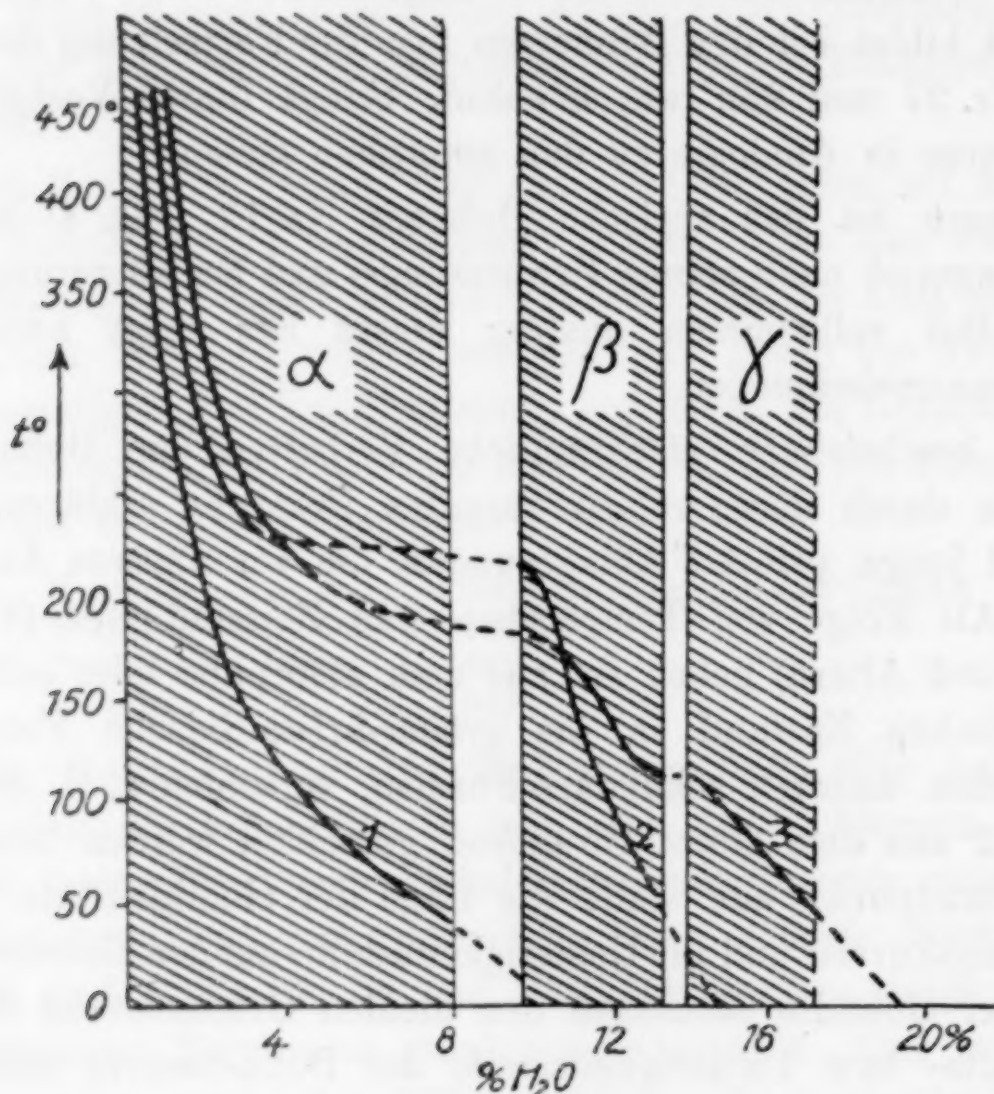


Fig. 5.

- I. α -Phase, feste Hämatitlösung (0—8% H_2O): Turjit, Hydrohämatit. Entwässerungskurve 1.
- II. β -Phase, feste Goethitlösung (9,9—13,2% H_2O): Goethite, Lepidokrokite, Brauneisensteine. Entwässerungskurve 2.
- III. γ -Phase; feste Xanthosideritlösung (13,8% und mehr H_2O): Xanthosiderite, Bohn-Seecerze, Limonite. Entwässerungskurve 3.

Der H_2O -Gehalt der α -Phase schwankt weitgehend; in einer von uns untersuchten Probe erreichte er 8%. Die Erwärmungskurven haben einen Knick bei 129—150°, die auf beginnende Zersetzung der festen Lösung deutet (s. Fig. 2, Typus 1). Die Entwässerungsdiagramme (Fig. 5, Kurve 1) sind stetig und denjenigen der Zeolithe durchaus analog. Das spez. Gewicht beträgt 4,4—4,8. Der Strich

ist rot, was sicherlich auf den Hämatit zurückzuführen ist, der als Lösungsmittel den Grundbestandteil der Substanzen dieser Klasse bildet. Die Farbe des Striches ist ein sehr charakteristisches Merkmal; denn die Substanzen der II. und III. Klasse haben einen mehr bräunlichen Strich — von hellgelb bis dunkelbraun.

b) Klasse II. Goethite, Lepidokrokite, Limonite, Brauneisensteine (β -Phase), ebenfalls von wechselnder Zusammensetzung, mit 9,9 bis 13,2 % H_2O . Die Substanzen dieser Klasse enthalten wahrscheinlich als Grundbestandteil das Monohydrat $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (10,1 % H_2O); das überschüssige Wasser ist als feste Lösung in diesem Hydrat enthalten. Die Erwärmungskurven zeigen die charakteristische Goethit-Stufe (Fig. 2, Typus II und III), die einer Unstetigkeit in der Veränderung der Eigenschaften der Substanz entspricht. Bei genügend hoher Wasserkonzentration (11,24 % und mehr) zeigt sich (bei 125—135°) auf den Erwärmungskurven noch ein Knick, der die beginnende Zersetzung der festen Goethit-Lösung (β -Lösung) anzeigt.

Die Entwässerungskurven besitzen eine Unstetigkeit in der Gegend von 200—250° (Fig. 5, Kurve 2); hier besteht ein Gleichgewicht zwischen den beiden festen Phasen α und β . Der untere Ast der Entwässerungskurve gehört der reinen β -Phase an, d. h. der festen Lösung des Wassers im Goethit, der obere Ast der α -Phase, d. h. der festen Lösung des Wassers im Hämatit. Das spez. Gewicht der Mineralien dieser Klasse beträgt 3,5 bis 4,2; der Strich ist hellgelb bis dunkelbraun.

c) Klasse III. Xanthosiderite, Bohn-Seeerze, Limonite (γ -Phase), ebenfalls von variabler Zusammensetzung, mit 13,8 % und mehr Wasser. Die Erwärmungskurven dieser Substanzen unterscheiden sich von denen der vorher besprochenen dadurch, daß sie außer dem Goethithaltepunkt noch einen (bei etwa 120—150° gelegenen) Unstetigkeitspunkt aufweisen; die entsprechende Umwandlung ist manchmal sogar von einer Überhitzung begleitet. In der Unstetigkeitsstelle liegt wahrscheinlich ein Gemisch von zwei festen Lösungen — der Xanthosiderit(γ)- und der Goethit(β)-Lösung — vor. Die feste Xanthosiderit-Lösung (γ -Lösung) zersetzt sich, wenn sie über den Unstetigkeitspunkt (120—150°) hinaus erwärmt wird.

Die Entwässerungskurven der Bohnerze (s. Fig. 5, Kurve 3) unterscheiden sich von denen der vorher besprochenen Mineralien dadurch, daß die Unstetigkeitsstelle hier bedeutend tiefer liegt (bei 150—250°) und daß die beiden Äste der Kurve bei der Verlänge-

runge glatt ineinander übergehen. Nach den Erwärmungskurven zu urteilen, müßte auf dem unteren Kurvenast noch eine Unstetigkeitsstelle vorhanden sein, die dem Übergang der maximal-konzentrierten Xanthosiderit-Lösung (γ -Lösung) in Goethit-Lösung (β) entsprechen sollte.¹⁾ Der obere Ast entspricht hier, wie bei den Substanzen der II. Klasse, der Hämatitlösung (α). Das spez. Gewicht beträgt 2,7—3,8; der Strich ist hellgelb bis dunkelbraun.

3. Bohn-Seeerze zeigen bei der Erwärmung bis 325—400° eine Wärmeentwicklung (Rekaleszenz). Da diese Erscheinung bis jetzt nur an solchen künstlichen Eisenoxydhydraten beobachtet wurde, die durch Fällung aus Ferrisalzlösungen dargestellt wurden, so muß man die Rekaleszenz von Bohn-Seeerzen mit der Tatsache in Verbindung bringen, daß auch in der Natur die Bohn-Seeerze in Ferri-form entstehen. Die Rekaleszenz muß durch den relativ rezenten Ursprung der Bohn-Seeerze erklärt werden, die ihre ursprüngliche disperse Form mit der hohen Oberflächenenergie noch behalten haben. Diese Erze sind junge primäre Gebilde, die sich sozusagen unter unseren Augen entwickeln: Temperaturwechsel und Zeit führen zur Koagulation und zum Altern der Erze; sie gehen in sekundäre, gröber-kristallinische Formen über, die keine Rekaleszenzerscheinungen mehr zeigen. Zu solchen bereits umgewandelten Erzen kann das Bohnerz Nr. 12 aus dem Gouv. Nowgorod gerechnet werden. Von diesem Standpunkte aus wäre eine weitere systematische Untersuchung der Bohn-, See-, Rasen- und ähnlicher Erze in verschiedenem Entwicklungsstadium nach den Methoden der thermischen Analyse von bedeutendem Interesse.

¹⁾ Nach unserer Beobachtung aus der letzten Zeit liegt diese Unstetigkeit bei etwa 80°.

Leningrad, Chemisches Laboratorium des Berginstituts, 15. Oktober 1923.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. September 1927.

Versuche zur Gewinnung von Ammoniumphosphaten aus sekundären und tertiären Calciumphosphaten.

Von CURT MÜCKENBERGER.

Man ist seit langer Zeit bestrebt, den Verbrauch von Schwefelsäure zum Aufschluß von mineralischen Phosphaten nach Möglichkeit einzuschränken und insbesondere Ammonium- bzw. Kaliumphosphate herzustellen, die fast ballastfreie Düngemittel von höchstem Wirkungsgrade sind. Unzählige Vorschläge sind gemacht worden und haben in die Patentliteratur Eingang gefunden, aber nur wenige Verfahren konnten einige Bedeutung gewinnen und sich wirtschaftlich halten, so daß auch heute noch die Hauptmenge aller phosphathaltigen Düngemittel unter Verwendung großer Mengen Schwefelsäure hergestellt wird.

Die Anwendung von Temperaturen bis etwa 220° und Drucken bis zu 20 Atmosphären ist technisch selbst bei der Herstellung von billigen Produkten durchführbar, wenn es gelingt, dadurch an anderen Stellen des Produktionsvorganges Ersparnisse zu erreichen, die einen Ausgleich gegenüber den höheren Anlagekosten bieten können. Deshalb ist in den Bereich der nachfolgenden Untersuchungen die Verwendung von höheren Temperaturen und Drucken einbezogen worden.

Bei höchstens 220° und den entsprechenden Drucken schließt Phosphorsäure mineralische Phosphate in verdünnteren und konzentrierteren Lösungen leicht ohne Anwendung wesentlicher Überschüsse auf; leider können bei diesen Temperaturen Mineralphosphate mit Ammoniumsulfat oder Ammoniumcarbonat bzw. Ammoniak und Kohlensäure mit brauchbaren Ausbeuten nicht umgesetzt werden. Dagegen besteht die Möglichkeit, mit Phosphorsäure und Ammoniumsulfat gemeinsam Mineralphosphate aufzuschließen, wobei ein Teil der Schwefelsäure als Gips anfällt und nach bekanntem Verfahren wieder in Ammoniumsulfat umgesetzt werden kann, während eine zum Aufschluß geeignete Phosphorsäure durch Einengen und Erhitzen eines Teiles des Endproduktes als ein mit Ammoniumsulfat ver-

mischtes, stark saures Phosphatgemisch gewonnen wird. Der Rest stellt, getrocknet, einen hochwertigen Ammoniumphosphatdünger dar.

Zu sekundären Calciumphosphaten können wir auf verschiedenen Wegen gelangen, die für ein beschränktes Tätigkeitsfeld auch Eingang in die Technik gefunden haben. Ausgedehnte Versuche dieser sekundären Phosphate durch Einwirkung von Ammoniak und Kohlensäure bzw. Ammoniumcarbonat oder Ammoniumbicarbonat in Ammoniumphosphate überzuführen, führten zu dem Ergebnis, daß sich dieser Umsatz zu etwa 50% durchführen läßt.

Ausgangsmaterial.

Als Ausgangsmaterial zu den unten beschriebenen Versuchen dienten folgende Phosphate:

1. Tertiäres Calciumphosphat von E. MERCK mit 52,43% CaO, 47,01% P_2O_5 . Das Präparat enthielt kein in citronensaurem Ammonium lösliches Phosphat (bestimmt nach den Vorschriften für landwirtschaftliche Versuchsstationen). In den Versuchangaben ist dieses Phosphat stets nur als Tricalciumphosphat bezeichnet.

2. Amerikanisches Mineralphosphat (als Phosphorit bezeichnet) mit 16,8% CaO, 18,8% P_2O_5 .

3. Curaçaophosphat, von H. und E. ALBERT freundlichst zur Verfügung gestellt, mit 41,12% P_2O_5 , 1,60% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, 50,6% CaO, 5,6% $CaCO_3$, 0,4% H_2O .

4. Sekundäres Calciumphosphat (als Diacalciumphosphat 1 bezeichnet) mit 33,79% CaO, 43,41% P_2O_5 und 25,27% Glühverlust.

5. Sekundäres Calciumphosphat (als Dicalciumphosphat bezeichnet) von E. MERCK mit 32,42% CaO, 42,63% P_2O_5 und 25,2% Glühverlust. Zitratlöslich waren 41,06% P_2O_5 .

Die übrigen Chemikalien waren analysenreine Laboratoriumspräparate.

Versuchsanordnung.

Die Versuche unter Druck wurden in einer Glasbombe nach ASKENASY und ELÖD¹⁾ unter Rühren ausgeführt. Um ein Sieden der Flüssigkeit zu vermeiden, wurde unter einem Überdruck von einigen Atmosphären eines indifferenten Gases, manchmal auch von Kohlensäure, die mit in Reaktion treten konnte, gearbeitet; der obere Teil der Bombe wurde wassergekühlt, als Heizbad diente ein Ölbad, in dem der von der Reaktionsflüssigkeit berührte untere Teil der

¹⁾ Beschrieben bei P. ASKENASY, E. ELÖD und ZIELER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 162 (1927), 193.

Bombe stand. Die Temperatur wurde im Ölbad gemessen. Nach Beendigung des Versuches wurde der Inhalt der Bombe sorgfältig durch einen Glassintertiegel filtriert, der Rückstand ausgewaschen und nötigenfalls das Filtrat nochmals durch ein Papierfilter gegeben. Die Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure geschah in einem aliquoten Teile des Filtrates; bei den Versuchen, die mit Phosphorsäure oder löslichen Phosphaten als Aufschlußmittel angesetzt worden waren, wurde meistens der Rückstand in verdünnter Salpetersäure gelöst, aus aliquoten Teilen der Lösung das wasserunlöslich gebliebene Phosphat bestimmt und das wasserlösliche Phosphat errechnet. Die ohne Anwendung von Druck in Abschnitt 4 beschriebenen Versuche wurden in entsprechender Weise in verschiedenen Rührapparaten bzw. einer Kugelmühle ausgeführt, die Aufarbeitung erfolgte in ähnlicher Weise, wie sie soeben beschrieben ist.

1. Über die Löslichkeit von Tricalciumphosphat in Phosphorsäure

Die Löslichkeit von Tricalciumphosphat in Phosphorsäure ist bisher von CAUSSE¹⁾, RINDELL²⁾ und CAMERON und SEIDELL³⁾ untersucht worden. Angaben über die praktische Verwertung dieser Reaktionen zur Herstellung von Doppelsuperphosphat sind in der einschlägigen Literatur⁴⁾ und in einigen Patenten⁵⁾ zu finden. Sämtliche Angaben beziehen sich auf die Einwirkung von Phosphorsäure auf Tricalciumphosphat bei Temperaturen bis zu 115° und ergeben, daß zum Umsatz praktisch große Überschüsse an Phosphorsäure angewandt werden müssen. Durch eigene Versuche konnte dies bestätigt werden. Zur Ergänzung wurde die Einwirkung von Phosphorsäure auf Tricalciumphosphat bei höheren Temperaturen unter Anwendung von Druck untersucht.

Versuch 1. 3,1 g Tricalciumphosphat und 20 cm³ Phosphorsäurelösung mit 3,1895 g P₂O₅ wurden 5 Stunden bei 178—180° unter Rühren und Stickstoffüberdruck von 11 Atm. aufgeschlossen. Die Lösung enthielt 4,2332 g P₂O₅ und 1,344 g CaO, es waren demnach 71,5% der Phosphorsäure des Ausgangsmaterials in Lösung

¹⁾ *Compt. rend.* 114 (1892), 414.

²⁾ Dissert. Helsingfors 1896.

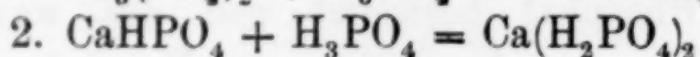
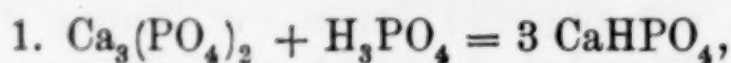
³⁾ *Journ. Amer. chem. Soc.* 27 (1905), 1503.

⁴⁾ Vgl. SCHUCHT, Die Fabrikation des Superphosphates, 4. Aufl. (1926).

⁵⁾ D.R.P. 104 364, Klasse 16i, D.R.P. 275 167, Klasse 16i.

gegangen. Im Rückstand waren 0,281 g CaO und 0,415 g P_2O_5 enthalten.

Im Monocalciumphosphat ist das Verhältnis $P_2O_5/CaO = 2,53$, im Dicalciumphosphat $P_2O_5/CaO = 1,27$, im Tricalciumphosphat $P_2O_5/CaO = 0,84$. Das Verhältnis P_2O_5/CaO in dem Bodenkörper dieses Versuches ist 1,48, der Bodenkörper besteht demnach aus Dicalciumphosphat, das noch geringe Mengen Monocalciumphosphat absorbiert enthält. Für den Umsatz nach den Gleichungen



wären bei der angewandten Menge Tricalciumphosphat 2,918 g P_2O_5 als Phosphorsäure theoretisch notwendig gewesen, angewandt wurde ein Überschuß von 9,4 %.

Versuch 2. In einem weiteren Versuche wurde dieselbe Menge Tricalciumphosphat bei 207—213° unter Rühren und Stickstoffüberdruck von 17 Atm. 5 1/2 Stunden mit 20 cm³ Phosphorsäure, die 3,021 g P_2O_5 enthielt, aufgeschlossen. 0,9014 g P_2O_5 des Ausgangsmaterials = 61,8 % wurden wasserlöslich. Im Rückstand waren 0,456 g CaO und 0,5576 g P_2O_5 enthalten. Das Verhältnis P_2O_5/CaO ergibt 1,222 statt 1,27 für Dicalciumphosphat. Der Bodenkörper besteht demnach aus Dicalciumphosphat und Spuren Tricalciumphosphat. Im Versuch wurden 3,5 % Phosphorsäure mehr angewandt, als nach oben angeführter Umsatzgleichung erforderlich gewesen wäre.

2. Aufschlüsse von Tricalciumphosphat mit Phosphorsäure unter Zusatz von Ammoniumsulfat.

Haben wir im Abschnitt 1 gezeigt, daß sich bei höherer Temperatur unter Druck Tricalciumphosphat mit Phosphorsäure leicht unter Verwendung nur ganz geringer Überschüsse umsetzen läßt, das Gleichgewicht in diesem Falle aber erreicht wird, wenn ein erheblicher Prozentsatz nur bis zum Dicalciumphosphat aufgeschlossen ist, so können wir im folgenden dartun, daß der Zusatz von Ammoniumsulfat die Bildung wasserlöslicher Phosphate begünstigt. Ammoniumsulfat allein oder Ammoniumcarbonat bzw. Gemische beider in neutraler, ammoniakalischer oder kohlensaurer Lösung sind nicht imstande, die Löslichkeit des schwerlöslichen Tricalciumphosphats soweit zu erhöhen, daß sich als Bodenkörper das sonst bedeutend leichter lösliche Calciumsulfat bzw. Calciumcarbonat in größerem Maße bilden könnte. Dies ist aus den in Tabelle 1 zusammengestellten Versuchen ersichtlich.

Tabelle 1.
Versuche unter Druck und Röhren in der Glasbombe nach ASKENASY und ELÖD.

Nr.	Ausgangsmaterial			Wasser cm ³	Gasdruck		Erreichte Höchst- temp. °C	Dauer der Vers. in Min.	Ausb. an wasserl. Phosphat. bezog. auf den P ₂ O ₅ -Gehalt des Ausgangsmat. in %
	Tricalcium- phosphat g	Ammonium- carbonat g	Ammonium- sulfat g		Höchst- druck Atm.	Angew. Gas			
1	7,8 ¹⁾	3,0	3,0	—	15,0	H ₂	145	180	7,63
2	7,8	7,8	1,0	—	16,5	N ₂	103	360	4,13
3	3,1	—	4,0	13	16,6	N ₂	195	480	6,10
4	3,1	—	4,0	20	20,0	CO ₂	183	160	6,91
5	3,1	—	4,0	20	15,9	N ₂	170	205	7,02

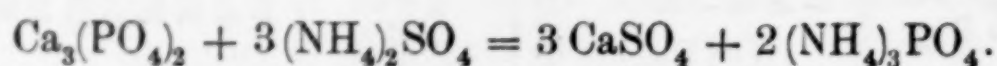
Tabelle 2.
Versuche unter Druck und Röhren in der Glasbombe nach ASKENASY und ELÖD.

Nr.	Ausgangsmaterial			Phosphorsäurelösung		Gasdruck		Erreichte Höchst- temp. °C	Dauer der Vers. in Min.	Ausb. an wasserl. Phosphat. bezog. auf den P ₂ O ₅ -Gehalt des Ausgangsmat. in %
	Tricalcium- phosphat g	Ammonium- sulfat g	cm ³	Gehalt an P ₂ O ₅ g	Höchst- druck Atm.	Höchst- druck Atm.	Angew. Gas			
1	3,1	4,0	20	0,2709	16,0	16,0	N ₂	190	180	13,14
2	3,1	8,0	20	1,127	19,2	19,2	N ₂	185	340	18,70
3	3,1	4,0	20	1,3869	15,8	15,8	CO ₂	183	370	13,70
4	3,1	10,0	20	1,3869	15,5	15,5	CO ₂	178	390	25,10
5	3,1	4,0	20	2,232	16,3	16,3	N ₂	174	240	47,60
6	3,1	5,0	20	3,1895	13,7	13,7	N ₂	190	260	82,60
7	3,1	5,0	20	3,1895	14,0	14,0	CO ₂	185	320	77,90
8	3,1	5,0	20	4,137	13,5	13,5	N ₂	184	225	91,86
9	3,1	5,0	20	6,3790	13,9	13,9	N ₂	187	315	91,00
10	3,1 ²⁾	5,0	20	6,3790	14,4	14,4	N ₂	182	290	92,50

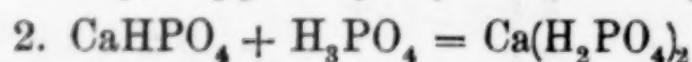
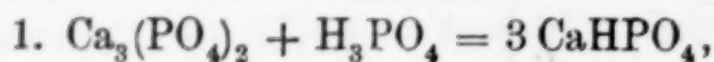
¹⁾ Phosphorit.

²⁾ Curaçaophosphat.

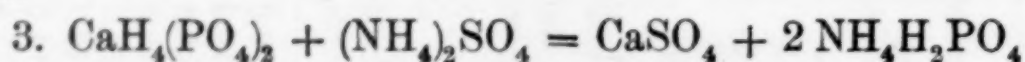
Es zeigt sich, daß etwa 7% Tricalciumphosphat mit Ammoniumsulfat in ammoniakalischer, neutraler oder kohlensaurer Lösung umgesetzt werden können. Die Höhe der Aufschlußtemperatur beeinflusst allein die Ausbeute, das Maximum liegt bei etwa 140—150°. In den ammoniakalischen Lösungen war kein Ca⁺⁺ nachweisbar, während die anderen infolge der Wasserlöslichkeit des Calciumsulfates Ca⁺⁺ enthielten. Die Reaktion verläuft hauptsächlich nach der Gleichung:



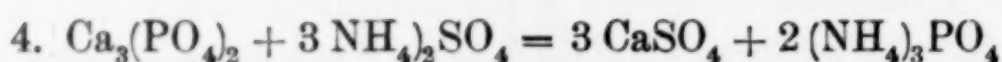
Schließt man dagegen Tricalciumphosphat mit Phosphorsäure und Ammoniumsulfat gemeinsam auf, so werden primär als Hauptreaktionen die in Abschnitt 1 geschilderten Umsätze nach den Gleichungen:



stattfinden, und sekundär wird die schon bei der Herstellung von Ammoniaksuperphosphat bei niederen Temperaturen eintretende Reaktion:



begünstigt werden. Die Reaktion nach der Gleichung:

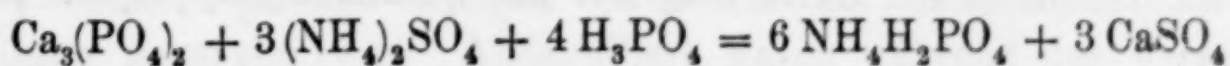


wird nur als Nebenreaktion bestehen bleiben. Daß sie jedoch nicht vollständig unterdrückt wird, geht aus Tabelle 2, Vers. 1 klar hervor. Obgleich nur 9,3% der Phosphorsäuremenge angewandt wurden, die zum Umsatz nach Gleichung 1 und 2 erforderlich gewesen wäre, wurden allein schon 13,14% wasserlösliche Phosphate gefunden, obwohl außerdem noch Dicalciumphosphat bei diesem Versuch sich gebildet haben muß. Daß andererseits aber auch ein Umsatz nach Gleichung 3 stattfindet, ist daraus ersichtlich, daß erheblich größere Mengen Calciumsulfat gebildet werden, als bei den vorhergehenden Versuchen. Inwieweit außerdem eine Verminderung der Löslichkeit des Gipses durch die Zugabe von Ammoniumsulfat die Ausbeuten beeinflusst, kann nicht beurteilt werden. Die Ausbeute an wasserlöslichen Phosphaten ist bei diesen Versuchen erheblich höher als bei den entsprechenden in Abschnitt 1 beschriebenen Versuchsanordnungen. Die Ergebnisse der einzelnen Versuche sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Der Vergleich von Versuch 6 mit dem in Abschnitt 1 geschilderten ersten Versuche lehrt uns, daß der Zusatz von Ammoniumsulfat bei sonst gleichem Ansatz die Ausbeute an wasserlöslichen Phosphaten um etwa 11% steigert. Aus Versuch 8 ersehen wir, daß bei einem Überschuß von rund 40% Phosphorsäure gegenüber der theoretisch erforderlichen Menge der Umsatz in wasserlösliche Phosphate praktisch vollständig ist. Es ist hierbei mit in Betracht zu ziehen, daß bei Anwendung geringer Mengen Ausgangsmaterialien sowohl ein Teil des Tricalciumphosphats wie auch der Phosphorsäure nicht in Reaktion tritt, da sie an der Wand der Glasbombe haften bleiben. Versuche mit größeren Mengen würden hinsichtlich der Ausbeute wie auch der anzuwendenden Phosphorsäuremengen günstigere Ergebnisse zeitigen. Bei niederen Temperaturen vermindern sich die Ausbeuten. (Vgl. Versuch 3 und 4).

Es blieb noch übrig, festzustellen, ob das wasserlöslich gewordene Phosphat hauptsächlich als $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ oder als Ammoniumphosphat in Lösung geht, d. h. ob die Reaktion hauptsächlich entsprechend den angeführten Gleichungen 1 und 2 oder auch nach Gleichung 3 verläuft. Diese Bestimmung konnte nur indirekt durchgeführt werden, weil sich in der Lösung überschüssiges Ammoniumsulfat befindet, andererseits Calciumsulfat in Wasser und Salzlösungen erheblich löslich ist. Dementsprechend wurden bei Versuch 7 die ersten 50 cm³ Filtrat gesondert untersucht (der Gesamtaufschluß wurde aus dem gewaschenen Rückstand bestimmt). In der Lösung befanden sich 4,1612 g P_2O_5 , nach Abzug der zugegebenen Phosphorsäure (3,1895 g P_2O_5) waren 0,9717 g P_2O_5 gleich 84,3% der Gesamtausbeute, die aus dem aufgeschlossenen Phosphat stammten, in der Lösung enthalten. An CaO wurden 0,1871 g gefunden. In der Lösung war demnach viermal soviel CaO enthalten als der Löslichkeit von Gips in Wasser entspricht, aber noch nicht halb soviel als erforderlich gewesen wäre, wenn die Reaktion nur zur Bildung von Monocalciumphosphat führen würde. Ein größerer Überschuß von Ammoniumsulfat, als in Versuch 7 angewandt wurde, hätte jedenfalls zur weiteren Verminderung des in Lösung befindlichen Calciumphosphats beigetragen.

Es kann demnach als erwiesen gelten, daß der Umsatz hauptsächlich entsprechend der Gleichung



verläuft.

Technisches Material läßt sich in gleicher Weise aufschließen wie reines Tricalciumphosphat.¹⁾ Dies ist aus Versuch 10, verglichen mit 9, ersichtlich.

Damit wäre die Möglichkeit gegeben, Mineralphosphate unter Ersparnis an Schwefelsäure in hochwertige und nur wenig belastete Düngemittel überzuführen, indem man entsprechend den Versuchen mit Phosphorsäure und Ammoniumsulfat aufschließt, das aufgeschlossene Material filtriert, einengt und teilweise bei höherer Temperatur unter Wiedergewinnung des Ammoniaks in ein stark saures Phosphatgemisch, das noch Sulfat und etwas Calciumphosphat enthält, überführt. Dieses ist zusammen mit den beim Auswaschen des Gipses erhaltenen Waschwässern zum erneuten Aufschluß nach Zusatz von Ammoniumsulfat geeignet. Der Rest des Filtrates würde getrocknet ein verkaufsfähiges, hochwertiges Düngemittel darstellen. Der ausgewaschene Gips läßt sich nach bekannten Verfahren¹⁾ mit guten Ausbeuten wieder in Ammoniumsulfat überführen. Die bei obigen Versuchen angewandten Konzentrationen stellen noch nicht die Höchstkonzentrationen dar, sie waren nur aus apparativen Gründen erforderlich. Der Gips fällt bei der angewandten Reaktionstemperatur wasserfrei an. Ein nachträgliches Neutralisieren der erhaltenen Phosphatlösungen mit Ammoniak ist nur dann möglich, wenn man eine zweite Filtration einschaltet, da die in Lösung vorhandenen geringen Mengen Monocalciumphosphat beim Neutralisieren als Tricalciumphosphat ausfallen und erneutem Aufschluß zugeführt werden müßten.

3. Über den Aufschluß von Tricalciumphosphaten mit sauren Ammonphosphaten.

Im Zusammenhang mit den vorstehenden Ausführungen interessierte die Frage, ob saure Ammonphosphate in gleicher oder ähnlicher Weise wie Phosphorsäure Tricalciumphosphat aufzuschließen vermögen. Es wurden daher Lösungen reiner Präparate von MERCK mit Tricalciumphosphat erhitzt.

Versuch 1. 3,1 g Tricalciumphosphat wurden mit 20 cm³ Diammoniumphosphatlösung, die 3,1628 g P₂O₅ enthielt, bei einem Überdruck von 14,2 Atm. CO₂ 300 Minuten auf 157° unter Rühren erhitzt. Schon in der Kälte reagierte das Diammoniumphosphat mit

¹⁾ D.R.P. 270 532, 281 174, 253 553, 304 444, 345 256, 386 767, 382 004.

der Kohlensäure unter Bildung von Ammoniumbicarbonat, abgeschlossen zu wasserlöslichem Phosphat wurde nur 4,25%.

Versuch 2. Derselbe Ansatz, unter 13 Atm. Stickstoffdruck, 270 Minuten auf 70° erhitzt, ergab einen Aufschluß von 3,9%.

Versuch 3. 3,1 g Tricalciumphosphat, 20 cm³ Monoammoniumphosphatlösung mit einem Gehalt von 2,518 g P₂O₅ wurden bei 13,9 Atm. Stickstoffüberdruck 340 Minuten auf maximal 215° erhitzt. Im ausgewaschenen Bodenkörper fand sich mehr P₂O₅ vor als das eingewogene Tricalciumphosphat enthielt, 1,6283 g statt 1,459 g. Es scheint demnach sich teilweise Dicalciumphosphat gebildet zu haben. Ammoniak war im Bodenkörper in geringer Menge nachweisbar, dieses ließ sich jedoch in späteren Versuchen fast vollständig auswaschen, so daß für das gefundene Ammoniak Absorption angenommen werden muß.

Versuch 4. 3,1 g Tricalciumphosphat, 25 cm³ Monoammoniumphosphatlösung mit einem Gehalt von 3,1475 g P₂O₅ wurden bei 12 Atm. Stickstoffüberdruck 450 Minuten auf 61,5° erhitzt. Im ausgewaschenen Bodenkörper war 1,6706 g P₂O₅ enthalten, 14,5% mehr als das eingewogene Tricalciumphosphat enthielt.

Versuch 5. Derselbe Ansatz wie vorher wurde auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln 16 Stunden auf etwa 80° erhitzt. Der ausgewaschene Rückstand enthielt 1,7825 g P₂O₅ gegenüber 1,459 P₂O₅ des eingewogenen Tricalciumphosphats, also 22,1% mehr.

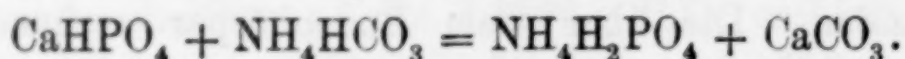
Versuch 6. 6,2 g Tricalciumphosphat, 50 cm³ Monoammoniumphosphatlösung mit einem Gehalt von 6,295 g P₂O₅ wurden 22 Stunden in einem Kölbchen mit Rückflußkühler auf 130–140° erhitzt; abdestillierender Ammoniak wurde in vorgelegter titrierter Schwefelsäure aufgefangen. Der ausgewaschene und bei 100° getrocknete Bodenkörper wog 6,295 g und bestand aus: 3,1204 g CaO = 49,56% (96% der im eingewogenen Tricalciumphosphat enthaltenden CaO-Menge), 3,4419 g P₂O₅ = 54,7%, 4,79% H₂O. Von dem im Rückstand vorhandenen P₂O₅ war 1,6438 g P₂O₅ = 47,8% in citronensaurem Ammonium löslich. Ammoniak war im Rückstand nicht vorhanden. Die über dem Bodenkörper stehende Lösung reagierte nach dem Versuche gegen Methylorange stark alkalisch und enthielt geringe Mengen Ca⁺⁺, das als Calciumphosphat in Lösung gegangen war. Abdestilliert waren während des Versuchs nur 37,13 mg NH₃. Unverändert blieb demnach 61,6% des ein-

gewogenen Tricalciumphosphats, während der Rest in Mono- bzw. Dicalciumphosphat umgewandelt wurde.

Die aufgeführten Versuche beweisen, daß durch Diammoniumphosphatlösung Tricalciumphosphat in ganz geringem Maße aufgeschlossen werden kann, während das stärker saure Monoammoniumphosphat, das in Lösung erheblich dissoziiert ist, einen Umsatz zu Dicalciumphosphat bewirkt. Da die aufschließende Monoammoniumphosphatlösung während des Versuchs stärker alkalisch wird und dadurch ihre Dissoziation sich erheblich vermindert, kann der Aufschluß zu Dicalciumphosphat bei Anwendung geringer Überschüsse von Monoammoniumphosphatlösungen nicht zu Ende geführt werden. Der Bodenkörper besteht dann nach Einstellung des Gleichgewichts aus einem Gemisch von Dicalciumphosphat und Tricalciumphosphat. Man müßte erhebliche Überschüsse von Monoammoniumphosphatlösung verwenden, um einen vollständigen Aufschluß zu erreichen. Die Aufschlußtemperatur braucht dabei 100° nicht zu überschreiten, da eine Temperatursteigerung auf $130\text{--}140^{\circ}$ keinen Vorteil erkennen läßt (vgl. Versuch 5 mit 6). Die nach den Angaben des Abschnitts 2 anfallenden Lösungen von Ammoniumphosphat mit Ammoniumsulfat sind demnach in der Form, wie sie anfallen, zum Aufschluß von Tricalciumphosphat ungeeignet. Man müßte sie eindampfen — gegebenenfalls zusammen mit Mineralphosphaten — und durch schwaches Erhitzen einen Teil des Ammoniaks vertreiben; die zurückbleibenden Gemische von Ammoniumsulfat mit Meta- und eventuell Pyrophosphaten sind dann zum Aufschluß von Mineralien in der Druckapparatur geeignet.¹⁾

4. Über den Umsatz von Dicalciumphosphat mit Ammoniak und Kohlensäure.

Zuletzt wurde noch untersucht, inwieweit sich Dicalciumphosphat mit Ammoniak und Kohlensäure umsetzen läßt. Dicalciumphosphat ist schwerer löslich als Calciumcarbonat, jedoch sind die Unterschiede in der Löslichkeit nicht so erheblich, als daß nicht Aussichten beständen, durch Wahl geeigneter Versuchsbedingungen einen Umsatz etwa nach folgender Gleichung zu bewirken:



Die Versuche wurden unter den verschiedenartigsten Bedingungen, unter Druck und ohne Druck und unter Zusatz von

¹⁾ Vgl. *Z. anorg. Chem.* **24** (1900), 392.

Salzen, die eventuell die Löslichkeit des Dicalciumphosphats beeinflussen könnten, ausgeführt; sie sind in den nachfolgenden Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Versuche unter Druck und Rühren in der Glasbombe nach
ASKENASY und ELÖD.

Nummer	Ausgangsmaterial			sonstige Zusätze	Gasdruck		erreichte Höchst- temp. in °	Dauer d. Vers. in Minuten	Ausb. an wasserl. Phosphaten be- zogen auf d. P_2O_5 - Gehalt des Aus- gangsmaterials in Proz.
	Dicalcium- phosphat g ¹⁾	Ammoncarb. bzw. Ammon- bicarb. g ²⁾	Wasser cm ³		Höchst- druck Atm.	Gas angew.			
1	7,8	4,7	15	1,2 g Ammonsulfat	10,0	H ₂	120	150	33,9
2	7,8	5,7	15	—	10,2	CO ₂	120	270	39,0
3	7,8	5,7	15	—	13,4	CO ₂	70	240	37,6
4	3,9	2,9	15	—	14,5	CO ₂	44	300	30,6
5	2,9	3,9	15	—	15,0	CO ₂	57	315	38,5
6	3,9	5,4	15	—	13,5	N ₂	56,5	420	39,8
7	3,9	5,4	—	20 cm ³ Monoam- monphosphatlg. 2,518 g P ₂ O ₅	13,8	N ₂	64	325	35,6
8	3,9	5,4	10	5 cm ³ 25%iger Ammoniak	12,4	N ₂	64,5	300	35,9
9	3,9	5,4	15	—	Unter Atm.- Druck		66,5	460	42,1
10	3,9	5,4	—	20 cm ³ Monoam- monphosphatlg. 3,1628 g P ₂ O ₅	Unter Atm.- Druck		100	570	39,0

1) Für Versuche 1—3 wurde Dicalciumphosphat I verwendet.

2) Für Versuche 1—5 wurde Ammonbicarbonat für 6—10 Ammoncarbonat verwendet.

Die in Tabelle 4 aufgeführte Versuchsreihe wurde in verschiedenartigen Rührapparaten unter oft wechselnden Bedingungen insbesondere hinsichtlich des Anheizens der Apparatur ausgeführt. Die in jedem einzelnen Falle eingehaltenen Bedingungen können hier aus Raummangel nicht aufgezählt werden. Es wurde festgestellt, daß die Ausbeuten ganz wesentlich mit der Art der Apparatur schwanken, insbesondere erhöhten sie sich beträchtlich, als zur Unterstützung des Rührens feiner phosphatfreier Quarzsand in den Rührapparat gegeben wurde. Versuch Nr. 13, Tabelle 4 wurde bei Zimmertemperatur in einer Reibschale ausgeführt; um eine gleichmäßige Absättigung der Aufschlammung mit Ammoniak und Kohlensäure zu erhalten, wurde die Schale in einen leeren Exsiccator gestellt, und dieser an einer Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Das Vakuum wurde häufig unterbrochen und der Inhalt der Reibschale von neuem durchgemischt. Zur Ausführung

der beiden letzten Versuche (20 und 21) diene eine Kugelmühle von $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt. Beim Vergleich der gesamten Versuche aus Tabelle 3 und 4 und ihrer Auswertung müssen stets die gleichzeitig ausgeführten Kontrollversuche berücksichtigt werden, mittels derer der Einfluß jeder Apparaturänderung festgelegt wurde.

Tabelle 4.

Versuche ohne Druck unter Rühren in verschiedenen Apparaten unter wechselnden Bedingungen.

Nummer	Ausgangsmaterial			sonstige Zusätze	erreichte Höchst-temp. °	Dauer der Versuche in Min.	Ausb. an wasserl. Phosphat. bezog. auf den P_2O_5 -Gehalt des Ausgangsmaterials in Proz.
	Dicalcium-phosphat g	Ammon-carbonat g	Wasser cm^3				
11	7,8	22,0	130	—	92	170	34,7
12	7,8	22,0	70	—	98	300	38,1
13 ¹⁾	7,8	22,0	20	10 g Diammonphos.	20—25	900	34,8
14 ²⁾	7,8	22,0	30	—	88	220	49,3
15	7,8	22,0	20	—	85	400	41,6
16	7,8	22,0	20	7,6 g Ammonnitrat	80	360	35,25
17 ²⁾	7,8	22,0	15	10,0 g Ammonsulfat	57	150	39,5
18 ²⁾	7,8	22,0	30	5,1 g Ammonchlorid	82	630	41,0
19 ²⁾	7,8	22,0	35	—	76	670	47,8
20 ²⁾	7,5	22,0	20	—	ca. 70	1440	44,0
21 ²⁾	7,3	—	20	22,0 g Ammonbicarb.	ca. 70	1320	43,35

¹⁾ Versuch 13 wurde in einer Reibschale ausgeführt.

²⁾ Unter Zusatz von etwa 100 g phosphatfreiem Sand zur Verbesserung der Rührwirkung.

³⁾ Versuche 20 und 21 wurden in einer Kugelmühle ausgeführt.

Folgende Ergebnisse aus diesen Versuchen mögen besonders hervorgehoben werden. Die Höhe der Ausbeute an wasserlöslichen Phosphaten wird um einige Prozent vermindert, wenn unter Druck, aber sonst gleichen Bedingungen gearbeitet wird (vgl. Versuche 9 und 6). Da bei einem Überdruck von Kohlensäure eine nochmalige geringe Verschlechterung der Ausbeute festzustellen ist (vgl. Versuch 6 mit 5, 3, 2), scheint die Bildung von Calciumbicarbonat, die unter Druck erheblich ist, die Ursache der Ausbeuteverringerung zu sein. Ein Überschuß an Ammoniak vermindert gleichfalls die Ausbeute um einige Prozente (vgl. Versuch 6 mit 8) und zwar in stärkerem Maße als ein solcher von Kohlensäure. Der Zusatz von Diammonium-

phosphat und Monoammoniumphosphat im Überschuß zu den Lösungen bewirkt ebenfalls eine Verminderung der Ausbeute (vgl. Versuch 10 mit 9 und 6 mit 7), Ammoniumnitratsulfat und -chlorid in erheblicherem Maße (vgl. Versuch 19 mit 18 und 17 und 15 mit 16). Überschuß an Ammoniumcarbonat bzw. -Bicarbonat und geringe Konzentrationsänderungen sind auf den Umsatz von nur unwesentlichem Einfluß. Der Umsatz selbst erfolgt bei einer Temperatur von 50—55°, etwas unterhalb des Zersetzungspunktes von Ammoniumcarbonat bzw. Ammoniumbicarbonat bei Normaldruck. Nachträgliche Erhöhung der Temperatur bewirkt keine veränderte Einstellung des Gleichgewichts, eine wesentliche Unterschreitung der angegebenen Temperaturen führt bei Normaldruck bzw. erhöhtem Druck zu einer Minderausbeute an wasserlöslichen Phosphaten. Dies ist anscheinend nur deswegen der Fall, weil bei niedrigen Temperaturen der Dampfdruck des Ammoniumcarbonats bzw. -bicarbonats soweit erniedrigt wird, daß diese sich nur unvollkommen zersetzen (Versuch 4). Bei genügend langer Dauer eines Versuchs dürfte auch bei Zimmertemperatur und Normaldruck dieselbe Ausbeute an wasserlöslichen Phosphaten erhalten werden. Wesentliche Erhöhung der Ausbeute ließ sich, wie schon ausgeführt, durch Verbesserung der Apparatur erreichen. Betragen die besten Ausbeuten in guten Rührapparaten und auch in der Kugelmühle 41—44% (Versuche 9, 15, 20, 21), so erhöhen sich diese bei Zugabe von Quarzsand und sehr schnellem Rühren auf 47,8 bzw. 49,3% (Versuch 14 und 19).

Es erschien zweckmäßig, bei einigen Versuchen die genaue Zusammensetzung der Bodenkörper zu ermitteln, um die Art der stattfindenden Reaktionen festzustellen. Es erübrigte sich, sämtliche in Tabelle 3 und 4 aufgeführten Versuche dieser Untersuchung zu unterziehen, da die Zusammensetzung der Bodenkörper bei den einzelnen Versuchen nur wenig variieren kann. Deswegen wurden nur bei Versuch 20 und 21 außer den üblichen Bestimmungen noch Totalanalysen der Bodenkörper in folgender Weise durchgeführt. Die Lösung wurde in üblicher Weise im Glassintertiegel vom Bodenkörper abfiltriert und dieser mit Wasser gründlich ausgewaschen, in den gesammelten und auf 1000 cm³ aufgefüllten Filtraten die wasserlösliche Phosphorsäure bestimmt, der Glassintertiegel mit dem Rückstand bei 100° getrocknet und der annähernd trockene Bodenkörper einer Totalanalyse unterworfen, deren Ergebnisse im folgenden aufgeführt sind.

Versuch 20		Versuch 21	
Bodenkörper (100° getr.)	= 5,1925 g	Bodenkörper (100° getr.)	= 4,7770 g
Unlösliches	= 0,196 g = 3,78%	Unlösliches	= 0,0225 g = 0,47%
P ₂ O ₅	= 1,8380 g = 35,41%	P ₂ O ₅	= 1,7724 g = 37,08%
CaO	= 2,4130 g = 46,30%	CaO	= 2,3510 g = 49,2%
NH ₃	—	NH ₃	—
CO ₂	= 0,2542 g = 4,92%	CO ₂	= 0,2761 g = 5,78%
H ₂ O	= 0,3744 g = 7,22%	H ₂ O	= 0,2403 g = 5,03%
In citronensaurem Ammonium lösliche P ₂ O ₅ = 0,6243 g		In citronensaurem Ammonium lösliche P ₂ O ₅ = 0,6036 g	

Das Unlösliche stammte aus Porzellanteilen, die von der Kugelmühle abgesprengt waren.

Die Filtrate hatten enthalten:

Versuch 20	Versuch 21
P ₂ O ₅ = 1,4067 g = 44,0%	P ₂ O ₅ = 1,3837 g = 43,35%

Außerdem waren in beiden Versuchen geringe Mengen Ca⁺⁺ in der Lösung qualitativ nachweisbar.

Da die Kohlensäure im Bodenkörper als Calciumcarbonat vorhanden sein muß, die in citronensaurem Ammonium lösliche Phosphorsäure als Dicalciumphosphat vorhanden sein dürfte, kann man aus diesen Analysenergebnissen die annähernde Zusammensetzung des Bodenkörpers errechnen.

Der Bodenkörper besteht aus:

Versuch 20	Versuch 21
1,1962 g CaHPO ₄	1,1566 g CaHPO ₄
0,5781 g CaCO ₃	0,6289 g CaCO ₃

Diese beiden Verbindungen enthalten zusammen 0,8166 g CaO und 0,6243 g P₂O₅ (Versuch 20) bzw. 0,8292 g CaO und 0,6036 g P₂O₅ (Versuch 21), übrig bleiben bei Versuch 20 außer Wasser: 1,5964 g CaO und 1,2137 g P₂O₅, bei denen das Verhältnis von P₂O₅/CaO = 0,76 ist; bei Versuch 21: 1,5218 g CaO und 1,1688 g P₂O₅, bei denen das Verhältnis von P₂O₅/CaO = 0,77 ist.

Bei reinem Tricalciumphosphat ist, wie schon angeführt, das Verhältnis von P₂O₅/CaO = 0,84; bei Versuch 20 und 21 befinden sich außer CaHPO₄ und CaCO₃ demnach nur noch Tricalciumphosphat und Spuren Kalk im Bodenkörper.

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß der Umsatz von Dicalciumphosphat mit Ammoniumcarbonat nicht als einfache Reaktion, die einer Gleichung entspricht, aufgefaßt werden darf, sondern daß mehrere Reaktionen unter den gewählten Bedingungen zu gleicher

Zeit eintreten, die dann schließlich zu einem Gleichgewicht zwischen einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniumphosphat und unverändertem Dicalciumphosphat, Tricalciumphosphat, Calciumcarbonat und Spuren Kalk führen.

Die Bildung von Tricalciumphosphat dürfte sich nie ganz vermeiden lassen, so daß selbst unter anderen Bedingungen als den in den Tabellen 3 und 4 aufgeführten, ein Umsatz von Dicalciumphosphat mit Ammoniumcarbonat bzw. Ammoniumbicarbonat zu Ammoniumphosphat mit brauchbaren Ausbeuten unwahrscheinlich erscheint.

Ich möchte nicht verfehlen, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. ASKENASY, Direktor des Instituts für Chemische Technik, meinen verbindlichsten Dank für die Unterstützung, die er durch Rat und Tat meinen Arbeiten zuteil werden ließ, auszusprechen.

Karlsruhe i. B., Institut für Chemische Technik der Technischen Hochschule Fridericiana, Oktober 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. November 1927.

Über die Sulfitaddition an ungesättigte Verbindungen. II.

VON ERIK HÄGGLUND UND ANDERS RINGBOM.

In der Fortsetzung unserer Untersuchungen¹⁾ über die Sulfitaddition an ungesättigte Verbindungen haben wir das Verhalten einiger Acetylsäuren studiert. Daß nicht nur Äthylen- sondern auch Acetylenverbindungen Sulfit zu addieren vermögen, wurde bereits von LASAUSSE²⁾ festgestellt. Er untersuchte die Sulfitaddition an gewisse Propiolsäuren und fand, daß je nach den Bedingungen an die dreifache Bindung ein oder zwei Moleküle Bisulfit addiert wurden. Ging er von Phenylpropiolsäure aus, so erhielt er nach 8 Stunden Erhitzung bei 100° Monosulfozimtsäure, während bei der Sulfitaddition an Propiolsäureester Verbindungen erhalten wurden, die durch Aufnahme von zwei Molekülen Sulfit entstanden waren.

Wir wählten für unsere reaktionskinetischen Untersuchungen Methyl- und Phenylpropiolsäure. Für die Addition der Methylpropiolsäure wurde eine recht gute Konstante erhalten, während bei den Versuchen mit Phenylpropiolsäure die Werte der Konstanten langsam sanken. Dies deutete auf einen Zerfall der Säure während des Reaktionsverlaufs. In der Tat ist auch früher festgestellt worden, daß diese Säure in Wasserlösung bei höherer Temperatur in Phenylacetylen und Kohlendioxyd gespalten wird.³⁾ Dadurch wird gegebenenfalls die Geschwindigkeitskonstante beeinflusst, weil nicht nur die Konzentration der Phenylpropiolsäure, sondern auch die Acidität und infolge dieses Umstandes die Bisulfitkonzentration herabgesetzt wird. Obwohl in diesem Falle eine bestimmte Konstante nicht erhalten wurde, ist jedoch die erste „Konstante“, wo verhältnismäßig wenig Säure zerfallen ist, so klein, daß man daraus den Schluß ziehen kann, daß Methylpropiolsäure rascher als Phenylpropiolsäure Sulfit addiert. Das Verhältnis ist also dem der entsprechenden Äthylensäuren analog.

Was die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich mit den entsprechenden Äthylensäuren betrifft, so zeigte es sich, daß die Acetylsäuren bedeutend langsamer reagierten. Hier liegen offenbar

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **150** (1926), 231.

²⁾ *Bull. Soc. Chim.* (4) **13** (1913), 894.

³⁾ GLASER, *Ann.* **154** (1870), 151.

andere Verhältnisse vor als bei der Halogenaddition. In dem Falle reagieren die Acetylenverbindungen leichter als die entsprechenden Äthylenderivate.¹⁾

Der Grad des ungesättigten Charakters ist also von dem betreffenden Addenden abhängig. Man darf also nur mit Vorsicht aus den Geschwindigkeitskonstanten der Additionsreaktionen auf die Stärke der Valenzkraft schließen.

In diesem Zusammenhang sei eine kürzlich erschienene Arbeit von v. BRAUN und TAUBER²⁾ erwähnt. Die Verfasser fanden, daß bei dem Übergang von einem Allyl- zu einem Propargylrest die Bindefestigkeit abnimmt. Die dreifache Bindung wäre mit anderen Worten auch in diesem Falle mehr gesättigt als die zweifache.

Schließlich sei noch die Abhängigkeit der Sulfitaddition von der Natur der Substituenten besprochen. Bei der Addition an zweibasische Äthylensäuren besteht eine recht große Verschiedenheit zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit des neutralen Salzes, des sauren Salzes und der Säure.³⁾ Die Ladung der Carboxyle und ihre Stellung zueinander spielen also eine große Rolle für das Additionsvermögen.

Versuche.

Die Versuche wurden wie die früheren ausgeführt. Eine bestimmte Menge Sulfit wurde in 50 cm³ Kolben eingewogen, 50 cm³ propiolsaures Natrium (80%) wurden zugesetzt und die Kolben in einen Thermostaten eingehängt. Nach gewissen Zeiten wurden sie herausgenommen und der Inhalt in einen 100 cm³ Maßkolben übergeführt und nach erfolgter Abkühlung zur Marke aufgefüllt. Eine bestimmte Menge 0,05 n-Jodlösung wurde dann mit der Sulfitlösung titriert.

Nach JAMES und SUDBOROUGH können die vorliegenden Säuren Jod addieren. Eine Reaktion, die auf die Titration nachteilig einwirken würde, haben wir nicht beobachtet. Die Resultate haben wir durch acidimetrische Bestimmung nach VAN DER ZANDEN — Oxydation des Sulfits mit Wasserstoffsuperoxyd und Titration mit 0,1 n-NaOH — kontrolliert. Für Methylpropiolsäure stimmten die jodometrischen und acidimetrischen Bestimmungen vollständig miteinander überein. Für Phenylpropiolsäure nahm die Säuremenge

¹⁾ JAMES und SUDBOROUGH, *Journ. Chem. Soc.* 91 (1907), 1042.

²⁾ *Ann.* 458 (1927), 102; v. BRAUN, FUSSENGER und KÜHN, l. c. 445 (1925), 203.

³⁾ HÄGGLUND und RINGBOM, l. c.; VAN DER ZANDEN, *Rec. Trav. Chim.* (5) 45 (1926), 424.

etwas schneller als die Sulfitmenge ab, was also die Annahme eines Zerfalls der Säure bestätigt.

Versuch I.

Methylpropionsäure, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{H}$.

Die Säure wurde nach FEIST¹⁾ aus Acetessigester und Phosphorpentachlorid hergestellt.

Temp. 80°.

Zeit in Stunden	Sulfit in Lösung ($a - x$) Millimol	Verbrauchte Sub- stanz x Millimol	$k = \frac{x}{a \cdot t(a - x)}$
0	2,500	0	—
20	2,215	0,285	0,0026
21	2,210	0,290	0,0025
32	2,083	0,417	0,0025
44	2,011	0,489	0,0022
70,5	1,770	0,730	0,0024
0	5,000	0	—
42	3,304	1,696	0,0025
69	2,540	2,460	0,0028

Die Reaktionskonstante der entsprechenden Äthylensäure, der Crotonsäure, war unter denselben Bedingungen 0,18.

Versuch II.

Phenylpropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$.

Für die Versuche wurde das Präparat von KAHLBAUM, aus Wasser umkristallisiert, angewendet.

Temp. 80°.

Zeit in Stunden	Sulfit in Lösung ($a - x$) Millimol	Verbrauchte Sub- stanz x Millimol	$k = \frac{x}{a \cdot t(a - x)}$
0	2,500	0	—
71	2,110	0,390	0,00104
124	1,961	0,539	0,00089
187	1,866	0,634	0,00073
236	1,802	0,698	0,00066
283	1,742	0,758	0,00062
332	1,721	0,779	0,00055
475	1,683	0,817	0,00041

Die Reaktionskonstante der Zimtsäure war unter denselben Bedingungen 0,025.

¹⁾ Ann. 345 (1906), 104.

Åbo, Chemisches Institut der Akademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1927.

Die Einwirkung von Hexamethylentetramin auf Salzlösungen von Elementen der dritten Gruppe und ein neues Verfahren zur quantitativen Trennung des Eisens von Mangan, Zink, Nickel und Kobalt.

VON PRIYADARANJAN RÂY UND AKSHAY KUMAR CHATTOPADHYA.¹⁾

Eine vollständige quantitative Trennung der Metalle Eisen, Aluminium und Titan von denen der analytischen Gruppe IIIB erfolgt nach dem klassischen basischen Acetatverfahren, das sich auf die Unterschiede in der Hydrolyse der Salze dieser Elemente in wäßriger Lösung gründet. Das Verfahren arbeitet aber etwas unsicher, ist empfindlich und zeitraubend. Eine andere zuverlässige und zufriedenstellende Methode zur Trennung der Metalle der Gruppe IIIA von denen der Gruppe IIIB ist das Bariumcarbonatverfahren, das gleichfalls auf der stärkeren Hydrolyse der Salze der Metalle von Gruppe IIIA und den geringen Löslichkeitsprodukten ihrer Hydroxyde beruht. Aber auch dies Verfahren besitzt erhebliche Schwächen, indem es viel Zeit beansprucht und beschwerlich ist. Eine gute Methode für den genannten Zweck wird daher dem analytischen Chemiker recht willkommen sein.

Nur eine qualitative Trennung der beiden Gruppen läßt sich erreichen durch Ammoniumhydroxyd in Gegenwart von Ammoniumsalzen, da die auf diese Weise ausgefällten Hydroxyde von Eisen, Aluminium, Chrom und Titan stets mehr oder weniger mit denen von Mangan, Zink, Kobalt und Nickel verunreinigt sind. Dies wird deutlicher, wenn man die Löslichkeitsprodukte dieser Hydroxyde betrachtet.

LUNDELL und KNOWLES²⁾ haben im Anschluß an BLUM's Verfahren³⁾ zur vollständigen Abscheidung von Aluminium eine Methode zur quantitativen Trennung mäßiger Mengen von Eisen und Aluminium von Mangan und Nickel ausgearbeitet, bei der sie Ammoniumchlorid

¹⁾ Aus dem engl. Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

²⁾ *Journ. Am. Chem. Soc.* 45 (1923), 676.

³⁾ *l. c.* 38 (1916), 1282.

und Ammoniak in Gegenwart von Methylrot als Indicator (p_H -Gebiet 4,2—6,3) benutzen. Das Verfahren ist jedoch nicht ganz sicher, erfordert außerdem doppelte Fällung und wird völlig unzuverlässig, wenn ein großer Überschuß von Eisen oder Aluminium vorhanden ist.

In einer Reihe von sehr aufklärenden und interessanten Untersuchungen unter dem Titel „Elektrometrische Studien über die Fällung von Hydroxyden“ hat BRITTON¹⁾ entscheidend die verschiedenen Werte der Wasserstoffionen-Konzentrationen aufgewiesen, die notwendig sind für die Ausfällung verschiedener Metallhydroxyde. Diese zur Fällung erforderlichen p_H -Werte laufen parallel mit den entsprechenden Löslichkeitsprodukten. Die Mengen von Ammoniumchlorid und Hydroxylionen können aber bei der gewöhnlichen chemischen Analyse nicht so sorgfältig reguliert werden, daß die Fällung von Eisen, Aluminium, Chrom und Titan stattfindet, gleichzeitig aber die Fällung von Mangan, Zink, Kobalt und Nickel vollständig vermieden wird. Auf die Unsicherheiten des Verfahrens von LUNDELL und KNOWLES ist bereits hingewiesen worden. Außerdem ist die Menge von Ammoniumchlorid, welche notwendig ist, um die Dissoziation von Ammoniumhydroxyd zurückzudrängen oder die Werte von p_H so zu erniedrigen, daß Zink, Kobalt und Nickel nicht gefällt werden, nach den Rechnungen von BRITTON (l. c.) außerordentlich hoch. Es sind nämlich 380 Mole Ammoniumchlorid auf ein Mol Ammoniumhydroxyd erforderlich, um die Fällung von Kobalt zu verhindern. Nickel und Zink erfordern aber noch erheblich größere Mengen. Nur beim Mangan reichen 4,5 Mole Ammoniumchlorid auf ein Mol Ammoniak aus, um den genannten Zweck zu erreichen. Offenbar ist demnach ein derartiges Verfahren zur quantitativen Trennung nicht anwendbar.

Nach den obigen Erwägungen ist es klar, daß eine befriedigende quantitative Trennung der fraglichen Gruppen herbeigeführt werden kann durch ein Reagens, welches die Wasserstoffionen-Konzentration gerade so weit vermindert, daß die Hydroxyde von Eisen, Aluminium, Chrom und Titan gefällt werden, aber nicht so weit, daß auch die Metalle von Gruppe IIIB mit ausfallen. Versuche zur Auffindung eines derartigen Verfahrens bilden den Inhalt der vorliegenden Mitteilungen.

Hexamethylentetramin, $(CH_2)_6N_4$, das allgemein als Urotropin bekannt ist, wurde zur Erreichung dieses Zwecks ausgesucht. Dieser

¹⁾ Journ. chem. Soc. 127 (1925), 2110, 2120, 2148.

Stoff wird in saurer Lösung hydrolysiert in Formaldehyd und Ammoniak nach der umkehrbaren Gleichung



Das auftretende Ammoniak vereinigt sich mit Wasser zu Ammoniumhydroxyd, setzt so die Wasserstoffionen-Konzentration der Lösung herab und verursacht die Fällung der Metallhydroxyde.

Die jeweilig durch Hydrolyse von Hexamethylentetramin gebildete Menge von Ammoniak oder Ammoniumhydroxyd ist abhängig von der in der Lösung durch Hydrolyse der Metallsalze gebildeten Säuremenge. So verhält sich das Hexamin in der Lösung dieser Metallsalze zum Teil wie Ammoniumhydroxyd, doch so, daß in diesem Fall die Menge des gebildeten Ammoniumhydroxydes bestimmt wird durch die jeweilige Hydrolyse der Metallsalze. In der Tat ist die wirksame Menge von Ammoniumhydroxyd oder von freien OH' -Ionen, die in einem gewissen Augenblick in der Lösung gebildet werden können, beschränkt; und diese beschränkte Konzentration der OH' -Ionen kann weiterhin noch vermindert werden durch einen ausreichenden Zusatz von Ammoniumsalzen zu der Lösung. Es wurde beobachtet, daß Eisen, Aluminium, Chrom und Titan aus ihren Salzlösungen durch Kochen mit einer Lösung des Hexamins vollständig gefällt werden können. Mangan, Zink, Kobalt und Nickel werden unter ähnlichen Verhältnissen nur zum Teil gefällt, da in diesem Fall die bei der Reaktion sich allmählich bildenden Ammoniumsalze die OH' -Ionenkonzentration der Lösung weiter herabsetzen. Es wurde gefunden, daß durch vorherigen Zusatz von hinreichenden Mengen Ammoniumsalz die Fällung von Mangan, Zink, Kobalt und Nickelhydroxyd selbst aus den siedenden Lösungen ihrer Salze völlig verhindert werden kann. Dagegen werden Eisen, Aluminium, Chrom und Titan unter ähnlichen Bedingungen vollständig und quantitativ niedergeschlagen. Dies Verhalten scheint den Schlüssel zu bieten für eine befriedigende quantitative Trennung der Metalle von Gruppe III A von denen der Gruppe III B. Das Ergebnis der Versuche war, das Eisen in Gegenwart von kleinen Mengen Ammoniumsalz durch eine einzige Fällung fast vollständig von Mangan, Zink, Kobalt und Nickel durch Hexamin getrennt werden kann. Dies ist zum großen Teil dadurch bedingt, daß das Auftreten von freiem Ammoniak bei der Hydrolyse des Hexamins vollständig kontrolliert wird [durch den Umfang der Hydrolyse der Metallsalze; nur eine minimale Konzentration der

Wasserstoffionen ist erforderlich, um die Hydrolyse des Hexamins einzuleiten, und diese Reaktion schreitet nur sehr langsam fort und ist unvollständig.

Man fand, daß in der Kälte die Hydrolyse der Salze von Zink, Mangan, Kobalt und Nickel nicht so viel Wasserstoffionen entstehen läßt, daß Hydrolyse des Hexamins eintritt, und demnach findet auch keine Fällung von deren Hydroxyden bei Zusatz des Reagens statt. Nur bei Siedetemperatur werden die Hydroxyde der genannten Metalle bei Zusatz von Hexamin zum Teil aus der Lösung ihrer Salze gefällt. Dies ist zu erwarten, da mit zunehmender Temperatur die Hydrolyse der Salze ansteigt.

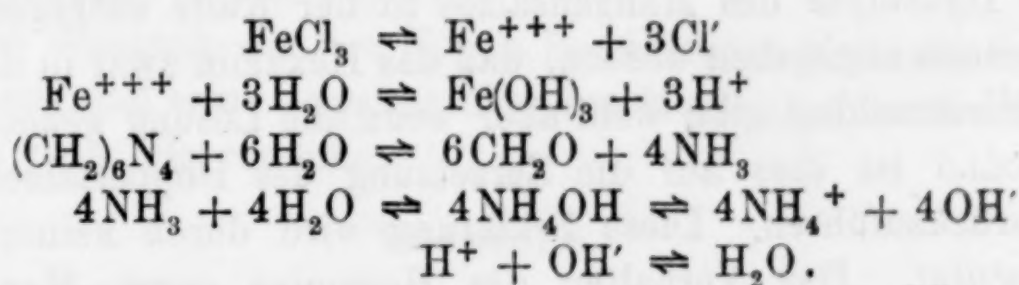
Wenn nun vor dem Zusatz des Hexamins eine hinreichende Menge von Ammoniumsalz der Lösung zugefügt wird, so wird dadurch die Dissoziation des bei der Hydrolyse des Hexamins entstehenden Ammoniumhydroxydes vermindert und dadurch die Wasserstoffionen-Konzentration der Lösung erhöht. Demzufolge kann dann auch die Fällung der Hydroxyde von Mangan, Zink, Nickel und Kobalt bei Siedetemperatur vermieden werden. Dies wurde durch Versuche bestätigt. Andererseits stört die Gegenwart von Ammoniumchlorid nicht die vollständige Fällung des Eisens aus der Lösung. Das steht ganz im Einklang mit den Folgerungen, die man aus den Löslichkeitsprodukten und den zur Fällung der verschiedenen Hydroxyde erforderlichen p_H -Werte ziehen kann. Diese Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. (BRITTON, l. c.)

	p_H -Wert, bei dem Fällung beginnt	Löslichkeits- produkt
Ferrihydroxyd	2,30	$1,1 \cdot 10^{-31,8}$
Manganhydroxyd	8,85	$1,3 \cdot 10^{-14}$
Zinkhydroxyd	5,48	$1 \cdot 10^{-21}$
Kobalhydroxyd	6,92	$1,6 \cdot 10^{-18}$
Nickelhydroxyd	6,81	$8,7 \cdot 10^{-19}$

Eisen ist quantitativ getrennt worden von Mangan, Zink, Kobalt und Nickel durch Einwirkung von Hexamethylentetramin in Gegenwart von hinreichenden Mengen Ammoniumchlorid. Andererseits beginnt Chromhydroxyd gefällt zu werden, wenn $p_H = 5,34$. Infolgedessen ist es nicht möglich, Chrom von Zink, Kobalt und Nickel zu trennen, da ihre Fällung ungefähr dieselbe Wasserstoffionen-Konzentration erfordert. Dies wurde auch tatsächlich bestätigt, als man versuchte, Chrom von Kobalt zu trennen. Es zeigte sich, daß Kobalhydroxyd ständig mit dem Chrom zusammen ausfiel. Während aber ein Überschuß von Ammoniumsalzen die Fällung des Kobalts

verhindert, wenn dies allein vorhanden ist, bleibt er ohne Wirkung, wenn gleichzeitig Chrom zugegen ist. Dies ist augenscheinlich darauf zurückzuführen, daß Chromsalze in großem Umfang in Lösung hydrolysieren, und daß die dabei erzeugte Säure die Hydrolyse des Hexamins in erhöhtem Maße hervorruft, so daß eine größere Menge von Ammoniak auftritt, als wenn Mangan, Zink, Kobalt oder Nickel allein vorhanden sind. Da nun aber, wie bereits angegeben, 380 Mole Ammoniumchlorid oder noch mehr auf ein Mol Ammoniumhydroxyd erforderlich sind, um den p_H -Wert so zu erniedrigen, daß keine Fällung der Hydroxyde von Zink, Kobalt und Nickel auftritt, so ist es praktisch unmöglich, ihre Fällung in Gegenwart von Chrom zu unterdrücken. Die Tatsache, daß bei dem gewöhnlichen Gang der qualitativen Analyse Zink, Kobalt und Nickel durch Zusatz von Ammoniumchlorid und Ammoniak in Lösung gehalten werden, wird von verschiedenen Chemikern auf die Bildung komplexer Ionen dieser Metalle mit Ammoniak zurückgeführt. Dies trifft auch für den Fall des Chroms zu, wenn hinreichende Überschüsse von Ammoniak vorhanden sind, um komplexe Chromammine zu bilden.

Die Reaktionen, die die Trennung des Eisens von Mangan, Zink, Kobalt und Nickel bei Einwirkung von Hexamin in Gegenwart von Ammoniumsalzen hervorrufen, können demnach durch das folgende Schema dargestellt werden:



Die OH' -Ionenkonzentration des Ammoniaks vermindert die Wasserstoffionen-Konzentration, aber sie wird selbst vermindert durch Zusatz von Ammoniumionen in Form von Ammoniumsalzen.

Ein Verfahren zur Trennung des Eisens von Mangan ist ausgearbeitet worden von C. KOLLO¹⁾, welcher gleichfalls die Einwirkung von Hexamethylentetramin auf ein Lösungsgemisch von Ferri- und Manganosalz benutzte. Nach diesem Autor kann Ferrieisen aus saurer Lösung aus einem Lösungsgemisch quantitativ gefällt werden, ohne daß gleichzeitig Mangan mitgefällt wird. Der Mechanismus der Reaktion wird von dem Autor folgendermaßen erklärt:

¹⁾ *Bull. Soc. Chim. Romana* 2 (1920), 89–95.

Hexamethylentetramin verbindet sich mit Säuren zu einem stabilen Salz, daß sich wiederum mit Manganosalzen zu einem stabilen Doppelsalz vereinigt, so daß die Hydrolyse des Mangansalzes in der Lösung völlig unterdrückt wird. Andererseits vereinigt sich das Hexamin mit der bei der Hydrolyse der Ferrisalze freiwerdenden Säure und bedingt so die fortschreitende Fällung des Ferrihydroxydes aus der Lösung. Zur Stütze dieser Erklärung wird als einziger Beweis von ihm die Darstellung des Doppelsalzes der Zusammensetzung $\text{MnSO}_4(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ aus alkoholischer Lösung angeführt. Diese Deutung ist aus den folgenden Gründen unzutreffend:

1. Hexamethylentetramin ist eine außerordentlich schwache Base. Ihre Lösung reagiert fast neutral gegen Lackmus. Ihr Leitvermögen in Wasser bei $25,8^\circ$ ist praktisch Null.¹⁾ Weiterhin haben RÂY und SARKAR (l. c.) gezeigt, daß Salze von Hexamethylentetramin mit starken Säuren wie Ferrocyanwasserstoffsäure vollkommen hydrolysiert sind, und daß das Leitvermögen einer solchen Salzlösung genau mit dem der freien Säure übereinstimmt. Infolgedessen kann die Fällung von Ferrihydroxyd aus Lösungen von Ferrisalzen durch Zusatz des Hexamins nicht erklärt werden durch die Beseitigung der bei Hydrolyse des Ferrisalzes entstehenden Säure in Form von Hexaminsalz. Auch das sogenannte Doppelsalz von Hexamethylentetramin mit Manganosalz kann nicht in wäßriger Lösung bestehen, und der Hydrolyse des Mangansalzes in der Kälte entgegenwirken. Es ist bereits angegeben worden, daß das Hexamin zwar in der Kälte keinen Niederschlag gibt, wohl aber wenn die Lösung gekocht wird. Nach KOLLO ist dies auf die Zersetzung des Doppelsalzes durch Hitze zurückzuführen. Diese Erklärung wird durch keinerlei Versuch gestützt. Das Verhalten des Hexamins gegen Mangansalzlösungen ist bereits oben ausführlich geschildert worden.

2. Kaliumchlorid, das mit Manganchlorid gleichfalls ein Doppelsalz bildet, kann die Fällung von Manganhydroxyd aus einer siedenden Lösung durch Hexamin nicht verhindern, während diese Erscheinung durch Ammoniumchlorid eintritt. Es ist kein Grund dafür vorhanden, daß das Kaliumdoppelsalz sich so verhält wie das sogenannte Hexamindoppelsalz, aber viel weniger beständig ist als das entsprechende Ammoniumdoppelsalz.

KOLLO behauptet, ein Verfahren zur Trennung des Eisens von Mangan durch Hexamin gefunden zu haben. Er hat auch einige

¹⁾ RÂY, SARKAR, *Journ. Chem. Soc.* 119 (1921), 395.

neue Bestimmungen zu diesem Zweck ausgeführt. Das Verfahren bestand darin, daß er 5—10 Tropfen der verdünnten Mineralsäure, die dem negativen Radikal des Salzes entspricht, zusetzt und dann das Hexamin in der Kälte verwendet. Es sind nur die Ergebnisse von zwei Bestimmungen veröffentlicht worden, die hier folgen.

	Angewandt:	Gefunden:	
1. $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,2596	0,2600	0,2568
$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,2812	0,2748	0,2824
2. $\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0,9900	1,0278	1,0202
$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,4400	0,4570	0,4600

Die Ergebnisse sind durchaus nicht zufriedenstellend. Nur der vorherige Zusatz der Säure hat die Trennung in gewissem Maße bewirkt. Wie bereits oben auseinandergesetzt wurde, ruft diese Säure die Hydrolyse von Hexamin in Wasser hervor und bildet mit dem dabei entstehenden Ammoniak Ammoniumsalze. Der Mechanismus der Reaktion stimmt also völlig überein mit dem bereits geschilderten. Da aber die Menge des entstehenden Ammoniumchlorids von der Größe des Mineralsäurezusatzes abhängt, so ist die Genauigkeit des Ergebnisses gleichfalls von dieser Menge abhängig. Andererseits bringt auch ein zu großer Betrag an freier Säure eine Schwierigkeit in die Bestimmung hinein, da dann die Fällung des Eisens verhindert wird, bis die ganze Säure durch das Ammoniak aus der Hydrolyse des Hexamins neutralisiert wird; und dies kann nur durch verlängertes Kochen erzielt werden.

Es ist demnach die von KOLLO beschriebene Methode durchaus unzuverlässig und seine Angaben über den Mechanismus der Reaktion entbehren jeder Begründung.

Versuche.

Trennung von Eisen und Mangan in einer Lösung ihrer Chloride.

Die folgenden Lösungen wurden verwendet:

a) Eine 5⁰/₀ige Lösung von MERCK's Eisenchlorid „zur Analyse“, mit einem geringen Zusatz von MERCK's Salzsäure „zur Analyse“ zur Verhütung der Hydrolyse. Die Konzentration der Lösung wurde genau ermittelt durch Bestimmung des Eisens als Fe_2O_3 .

b) Eine 5⁰/₀ige Lösung von MERCK's Manganchlorid, purissimum. Den Mangangehalt stellte man fest durch Bestimmung des Mangans als $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

c) Eine 10⁰/₀ige Lösung von MERCK's Ammoniumchlorid „zur Analyse“.

d) Eine 10⁰/₀ige Lösung von MERCK's Hexamethylentetramin.

Arbeitsweise.

Die Lösungen von Ferrichlorid und Manganchlorid wurden aus geeichten Büretten abgemessen und in einer Porzellanschale gemischt. Nach Zusatz von Ammoniumchlorid neutralisierte man die Lösung beinahe mit reinem Ammoniumcarbonat und verdünnte auf ein bestimmtes Volumen. Sodann erhitzte man auf dem Wasserbade bis zum Sieden und setzte langsam und tropfenweise unter fortwährendem Rühren die Hexaminlösung zu. Die Schale blieb auf dem Wasserbade einige Minuten stehen, damit sich der Niederschlag zusammenballen konnte.

Nach dem Absitzen wusch man den Niederschlag dreimal durch Dekantieren mit einer heißen verdünnten Lösung vom Ammoniumchlorid, brachte ihn dann auf das Filter, wusch ihn mit heißem Wasser chloridfrei, trocknete und verglühte zu Fe_2O_3 im Porzellantiegel. Das Filtrat wurde etwas konzentriert und das Mangan mit Phosphorsalz als Manganammoniumphosphat gefällt, welches dann wie gewöhnlich zu Pyrophosphat verglüht wurde. In gewissen Fällen fand man, daß der Niederschlag von Ferrihydroxyd Spuren von Mangan enthielt, die durch Natriumwismutat nachgewiesen werden konnten. Diese Mengen waren aber so gering, daß sie die Genauigkeit des Ergebnisses für alle gewöhnlichen Zwecke nicht

Tabelle 1.

cm^3 FeCl_3 - Lsg.	cm^3 MnCl_2 - Lsg.	cm^3 NH_4Cl - Lsg.	cm^3 Hexamin- Lsg.	Gesamt- Vol. d. Lsg.	Fe_2O_3 gef.	Fe_2O_3 ber.	$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gef.	$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ber.
10	0,5	10	10	125	0,1480	0,1480	0,0188	0,0183
5,0	1	10	5	125	0,0735	0,0742	—	—
5,0	1	10	5	125	0,0744	0,0742	—	—
5,3	2	10	5	125	0,0787	0,0786	—	—
5,7	3	10	5	125	0,0841	0,0846	—	—
5,5	4,5	10	5	125	0,0820	0,0816	—	—
5	5	10	5	125	0,0741	0,0740	0,1503	0,1482
5,8	6	10	5	125	0,0858	0,0861	—	—
5,2	8	10	5	125	0,0776	0,0772	—	—
5,6	10	10	5	125	0,0836	0,0831	—	—
5,5	15	10	5	125	0,0818	0,0816	—	—
5,4	20	10	5	125	0,0798	0,0801	—	—
5,6	30	10	5	125	0,0827	0,0831	—	—
8	5	10	5	125	0,1187	0,1184	—	—
10	5	10	10	125	0,1477	0,1484	—	—
10	0,6	10	10	125	0,1480	0,1484	—	—
15	5	10	10	125	0,2232	0,2226	0,1740	0,1776
0,5	10	10	5	125	0,0076	0,0074	0,3698	0,3678
5	5	10	5	250	0,0739	0,0740	0,1858	0,1836
5	5	10	5	500	0,0742	0,0740	—	—

beeinflußen. Wenn es auf besondere Genauigkeit ankommt, so löst man den ersten Niederschlag von Ferrihydroxyd nach dem Filtrieren wieder auf und wiederholt die Fällung mit Hexamin noch einmal. Die Ergebnisse sind in vorstehender Tabelle 1 zusammengestellt.

Die hier auftretenden positiven Fehler beim Mangan scheinen auf die Adsorption von Phosphorsalz bei der Fällung des Phosphats zurückzuführen zu sein. (Vgl. die von GOOCH und AUSTIN erhaltenen Resultate, Quantitative anorganische Analyse, MELLOR, 1913, S. 375.) Die Ergebnisse zeigen, daß auch bei Anwendung einer sehr verdünnten Lösung eine zufriedenstellende Trennung erzielt werden kann.

Trennung von Eisen und Mangan aus der Lösung ihrer Sulfate.

Benutzt wurden eine 5%ige Lösung von Ferrisulfat, die man durch Eindampfen der Ferrichloridlösung mit chemisch reiner Schwefelsäure erhalten hatte, und eine Lösung von Mangansulfat, purissimum. Bei einem der Versuche kam eine 10%ige Lösung von Ammoniumsulfat (MERCK's Reagens) zur Verwendung. Die Konzentrationen der Eisen- und der Manganolösung wurden wie vorher sorgfältig bestimmt. Die Fällung erfolgte in derselben Weise, wie bereits beschrieben.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

Tabelle 2.

cm ³ Fe ₂ (SO ₄) ₃ - Lsg.	cm ³ MnSO ₄ - Lsg.	cm ³ Ammon.-salz- Lsg.	cm ³ Hexamin- Lsg.	Gesamt- Vol. d. Lsg.	Fe ₂ O ₃ gef.	Fe ₂ O ₃ ber.
5	5	10 (SO ₄ '')	5	125	0,0717	0,0719
10	1	10 (Cl')	5	125	0,1437	0,1438
1	10	10 (Cl')	5	125	0,0145	0,0144
5	10	1 (Cl')	5	125	0,0719	0,0719
5	10	—	5	125	0,0719	0,0719
5	10	—	5	125	0,0716	0,0719

Tabelle 3.

cm ³ FeCl ₃ - Lsg.	cm ³ MnSO ₄ - Lsg.	cm ³ NH ₄ Cl- Lsg.	cm ³ Hexamin- Lsg.	Gesamt- Vol. d. Lsg.	Fe ₂ O ₃ gef.	Fe ₂ O ₃ ber.	Mn ₂ O ₄ gef.	Mn ₂ O ₄ ber.
5	10	10	5	125	0,0752	0,0751	0,1640	0,1647
5	10	—	5	125	0,0749	0,0751	—	—
5	10	—	5	125	0,0751	0,0751	—	—

Es ist zu bemerken, daß verschiedene Anionen auf die Trennung keinen Einfluß haben. Nur wird bei Gegenwart von SO₄'' ein

basisches Sulfat gebildet, das beim Verglühen eine höhere Temperatur verlangt.

In einigen Fällen wurde auch eine befriedigende Trennung beim Fehlen von Ammoniumsalzen erzielt. Dies läßt sich zurückführen auf die Gegenwart eines Säureüberschusses in der Lösung, wodurch bei der Neutralisation mit Ammoniumcarbonat vor Zusatz des Hexamins Ammoniumsalze entstanden, die eine Ausfällung des Mangans mit Eisenhydroxyd verhinderten. In einem Fall wurde das Mangan im Filtrat durch Fällung mit Brom und Ammoniak bestimmt.

Nach diesem Verfahren wurde das Mangan in einem Kohlenstoffstahl vom „British Chemical Standard“ mit 0,914% Mangan mit sehr befriedigendem Ergebnis bestimmt. Die Arbeitsweise war folgende: 3—4 g Stahl wurden in ziemlich konzentrierter Salpetersäure gelöst und die Lösung auf 300 cm³ verdünnt. Dann neutralisierte man sie beinahe mit Ammoniak, erhitzte zum Sieden und fällte das Eisen durch einen Überschuß von Hexamethylentetramin. Es wurde kein Ammoniumsalz zugesetzt, da sich genügend davon bei der Neutralisation der Säure gebildet hatte. Man goß die Lösung in einen Meßkolben von 500 cm³ und füllte sie mit heißem Wasser bis zur Marke auf. Hierauf kühlte man ab und stellte das richtige Volumen ein.

Nach dem Absitzen des Niederschlags brachte man 100 cm³ der klaren Lösung in einen Becher, kochte langsam und filtrierte. Die Lösung enthielt noch eine Spur Eisen als Hydroxyd, wahrscheinlich im Kolloidzustand, welches nicht durch Kochen koaguliert werden konnte. Um es zu entfernen, wurde die Lösung auf dem Wasserbade mit Salzsäure zur Zersetzung des Hexamins trocken gedampft. Der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und das noch vorhandene Eisen durch etwas Hexaminlösung wie gewöhnlich gefällt. Die Lösung wurde filtrierte und dann wieder mit Chlorwasserstoffsäure eingedampft zur Zersetzung des Hexamins. Man löste den Rückstand in Wasser und fällte das Mangan mit Brom und Ammoniak; es wurde wie üblich als Mn₃O₄ bestimmt.

Das Ergebnis war:

3,812 g Stahl gaben 5·0,096 g Mn₃O₄, also Mn = 0,9069%.

In zwei anderen Fällen wurden die Bestimmungen ausgeführt ohne Entfernung des kolloiden Eisenhydroxyds durch eine zweite

Fällung mit Hexamin. Die Resultate waren aber, wie zu erwarten, etwas zu hoch.

3,938 g Stahl gaben $5 \cdot 0,0118$ g Mn_3O_4

$\text{Mn} = 1,08\%$,

4,208 g Stahl gaben $5 \cdot 0,0126$ g Mn_3O_4

$\text{Mn} = 1,078\%$.

Trennung des Eisens von Zink aus der Lösung ihrer Chloride.

Man benutzte eine 5%ige Zinkchloridlösung, die hergestellt war durch Auflösen von chemisch reinem Zink in reiner Chlorwasserstoffsäure und Vertreiben der überschüssigen Säure. Die Konzentration des Zinks wurde dann sorgfältig bestimmt als $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Man arbeitete nach dem vorher beschriebenen Verfahren. Das Zink wurde im Filtrat bestimmt durch Fällung als Zink-Ammoniumphosphat und Verglühen zu Pyrophosphat.

Die Ergebnisse zeigen, daß das Zink zum Teil mit dem Eisen gefällt wurde, wenn man keine Ammoniumsalze vorher zusetzte. Dies ergibt sich aus den Zahlen der beiden letzten Analysen.

Tabelle 4.

cm^3 FeCl_3 - Lsg.	cm^3 ZnCl_2 - Lsg.	cm^3 NH_4Cl - Lsg.	cm^3 Hexamin- Lsg.	Gesamt- Vol. d. Lsg.	Fe_2O_3 gef.	Fe_2O_3 ber.	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gef.	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ber.
5	1	10	5	125	0,0739	0,0740	—	—
5,1	3	10	5	125	0,0753	0,0755	—	—
5,3	5	10	5	125	0,0786	0,0784	0,1810	0,1811
5,4	8	10	5	125	0,0796	0,0799	—	—
5,5	10	10	5	125	0,0816	0,0814	0,3616	0,3622
5,6	12	10	5	125	0,0832	0,0829	—	—
5,8	15	10	5	125	0,0857	0,0858	0,5430	0,5433
5,9	20	10	5	125	0,0881	0,0873	—	—
5,9	20	20	5	125	0,0877	0,0873	—	—
6	20	20	5	125	0,0895	0,0888	—	—
1	5	10	5	125	0,0150	0,0148	0,1807	0,1811
8	5,1	10	5	125	0,1187	0,1184	—	—
10	5,2	10	10	125	0,1601	0,1594	—	—
15	5,3	10	10	125	0,2379	0,2391	—	—
0,5	5	10	5	125	—	—	0,1828	0,1824
0,5	5	10	5	125	0,0084	0,0080	—	—
15	0,5	10	10	125	0,2378	0,2391	0,0178	0,0182
5	5	10	5	250	0,0798	0,0797	—	—
5	5	10	5	500	0,0796	0,0797	—	—
5	5	2	5	125	0,0797	0,0797	—	—
5	10	1	5	125	0,0798	0,0797	—	—
5	10	—	5	125	0,0814	0,0797	—	—
5	10	—	5	125	0,0865	0,0797	—	—

Trennung von Eisen und Zink aus Lösungen von Ferrichlorid und Zinksulfat.

Tabelle 5.

cm ³ FeCl ₃ - Lsg.	cm ³ ZnSO ₄ - Lsg.	cm ³ NH ₄ Cl- Lsg.	cm ³ Hexamin- Lsg.	Gesamt- Vol. d. Lsg.	Fe ₂ O ₃ gef.	Fe ₂ O ₃ ber.
5	5	10	5	125	0,0756	0,0751
5	5	10	5	125	0,0752	0,0751
5	10	—	5	125	0,0874	0,0751

Das letzte Ergebnis deutet auf die Wichtigkeit eines Zusatzes von Ammoniumsalzen.

Abscheidung von Eisen aus Lösungen von Ferrichlorid und Kobaltnitrat.

Man benutzte eine 5%ige Lösung von MERCK's Kobaltnitrat, deren Gehalt man sorgfältig als CoSO₄ bestimmte.

Die anderen Lösungen stimmten mit den früher benutzten überein. Die Arbeitsweise entsprach der bereits beschriebenen. Das Kobalt wurde aus dem Filtrat gefällt als Kobaltrubeanat¹⁾ mit Hilfe von Rubeansäure; der Niederschlag wurde durch Salpetersäure zersetzt und das Kobalt dann als Sulfat bestimmt durch Verdampfen mit Schwefelsäure.

Tabelle 6.

cm ³ FeCl ₃ - Lsg.	cm ³ Co(NO ₃) ₂ - Lsg.	cm ³ NH ₄ Cl- Lsg.	cm ³ Hexamin- Lsg.	Gesamt- Vol. d. Lsg.	Fe ₂ O ₃ gef.	Fe ₂ O ₃ ber.	CoSO ₄ gef.	CoSO ₄ ber.
5	5	10	5	125	0,0746	0,0746	—	—
10	1	10	5	125	0,1491	0,1492	—	—
5	15	10	5	125	0,0746	0,0746	—	—
5	10	10	5	125	0,0743	0,0746	0,2589	0,2602
5	5	—	5	125	0,0748	0,0746	—	—

Trennung von Eisen und Kobalt aus den Lösungen ihrer Sulfate.

Kobaltsulfat wurde hergestellt durch Verdampfung einer Lösung von Kobaltnitrat mit reiner Schwefelsäure. Der Gehalt der Lösung wurde dann wie vorher bestimmt.

¹⁾ RÂY u. RÂY, *J. Ind. chem. Soc.* 3 (1926), 2, 118.

Tabelle 7.

cm ³ Fe ₂ (SO ₄) ₃ - Lsg.	cm ³ CoSO ₄ - Lsg.	cm ³ Ammon.- salz-Lsg.	cm ³ Hexamin- Lsg.	Gesamt- Vol. d. Lsg.	Fe ₂ O ₃ gef.	Fe ₂ O ₃ ber.	CoSO ₄ gef.	CoSO ₄ ber.
5	5	10 (SO ₄)	5	125	0,0722	0,0719	0,1290	0,1301
5	5	10 (Cl)	5	125	0,0721	0,0719	—	—
5	5	10 (Cl)	5	500	0,0718	0,0719	—	—
5	5	—	5	125	0,0718	0,0719	0,1293	0,1301

Die letzte Analyse, bei der man kein Ammoniumchlorid zusetzte, war ebenso genau wie die anderen. Dies ist augenscheinlich zurückzuführen auf die Bildung von Ammoniumsalz durch Neutralisation der sauren Kobalt- und Eisensulfatlösung.

Trennung von Eisen und Nickel in der Lösung ihrer Chloride.

Man benutzte eine 5%ige Lösung von MERCK's Nickelchlorid „zur Analyse“, deren Gehalt man als Nickel-Dimethylglyoxim bestimmte. Die anderen Lösungen stimmten mit den früher beschriebenen überein; auch die Arbeitsweise entsprach der früheren. Das Nickel im Filtrat wurde bestimmt nach der Glyoximmethode. Die Genauigkeit der Ergebnisse für den Fall, wo vor der Fällung Ammoniumsalz nicht zugesetzt wurde, ist darauf zurückzuführen, daß die Lösung vor der Neutralisation mit Ammoniumcarbonat ziemlich sauer war, so daß eine genügende Menge Ammoniumsalz entstand.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 mitgeteilt.

Tabelle 8.

cm ³ FeCl ₃ - Lsg.	cm ³ NiCl ₂ - Lsg.	cm ³ NH ₄ Cl- Lsg.	cm ³ Hexamin- Lsg.	Fe ₂ O ₃ gef.	Fe ₂ O ₃ ber.	Nickel- glyoxim gef.	Nickel- glyoxim ber.
5	7	10	5	0,0756	0,0761	—	—
5	15	10	5	0,0764	0,0761	0,6689	0,6688
5	25	10	5	0,0761	0,0761	—	—
10	5	10	5	0,1519	0,1522	0,2221	0,2229
5	7	—	5	0,0761	0,0761	—	—

Verdünnung der Lösung übte keinen Einfluß auf die Trennung aus.

Man findet also, daß das Verfahren sehr genaue Ergebnisse liefert und ganz zuverlässig arbeitet. Es zeichnet sich vor der basischen Acetatmethode durch große Schnelligkeit aus, da im allgemeinen keine doppelte Fällung erforderlich ist. Außerdem braucht man nicht besonders sorgfältig zu neutralisieren, wie bei dem genannten Verfahren. Man spart also Zeit und Mühe.

Weitere Untersuchungen über die Trennung von Aluminium, Titan, Chrom und den seltenen Erden sind im Gange.

Nachschrift. Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß bei Fällung von Ferrihydroxyd in Glasbechern (mit Einschluß von Jenaer Glas) sich eine Schicht von Ferrihydroxyd am Boden des Bechers festhaftend abschied. Man entfernte diese Schicht durch Behandlung mit etwas Chlorwasserstoffsäure, wobei man stets fand, daß in der so entstandenen Ferrichloridlösung Teilchen von Glas oder Kieselsäure suspendiert waren. Das Eisen aus diesen Lösungen wurde zuerst unter Vernachlässigung der suspendierten Teilchen gefällt und der Niederschlag mit dem Hauptteil vereinigt. Die Ergebnisse fielen immer zu hoch aus, besonders wenn die Gesamtmenge des Eisens niedrig war. Wenn man die durch Auflösen der Schicht von Ferrihydroxyd entstehende Lösung filtrierte, so fiel der Fehler fort. Später wurden der Einfachheit wegen Porzellanschalen bei allen Analysen verwendet, worauf dann die erwähnte Schwierigkeit nicht eintrat. Augenscheinlich wirkt Ferrihydroxyd auf die Bestandteile des Glases ein, wobei möglicherweise die Bildung eines Eisensilicats beginnt.

Calcutta, University College of Science.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1927.

Verbindung und Raum.

Von N. S. KURNAKOW.¹⁾

Mit 6 Figuren im Text.

Die Frage nach den Beziehungen zwischen Materie und Raum bildet seit uralten Zeiten einen der Hauptgegenstände des menschlichen Denkens.

Jedoch hat erst die Ansammlung des experimentellen Materials genaue Aussagen in dieser Frage ermöglicht. Die Entdeckungen von RICHTER, PROUST und DALTON (1789—1807) des Gesetzes der konstanten und multiplen Proportionen bildeten einen Markstein in der Geschichte dieses Gebietes. Die atomistische Theorie der griechischen Philosophen erhielt eine anschauliche Bestätigung; die Lehre von den ganzzahligen Verhältnissen fand ausgedehnteste Anwendung in der Chemie und führte zu glänzenden Erfolgen.

Die Vorstellungen über die Valenz der Elemente, die von COOPER, BUTLEROW und KÉKULÉ in den Jahren 1858—1861 entwickelt wurden, haben zu Strukturformeln geführt, die die gegenseitige Lage und Bindung der Atome veranschaulichen sollen. Eine weitere Entwicklung dieser Anschauungen bildeten die stereochemischen Vorstellungen von VAN'T HOFF und LE BEL, und die Koordinationszahlen von WERNER, die die Voraussage der feinsten Unterschiede in den Eigenschaften der Stoffe ermöglichten.

Die nähere Betrachtung lehrt, daß die graphischen Formeln der Strukturtheorie dieselben Figuren darstellen, die in der Geometrie der Lage oder Topologie (Analysis situs) von dem berühmten englischen Mathematiker CAYLEY²⁾ als „Bäume“ bezeichnet wurden — Komplexe von Linien, die in Knotenpunkten zusammentreffen. Die Anzahl der Linien, die sich in einem Knoten treffen — die

¹⁾ Vortrag auf der Generalversammlung des IV. MENDELEJEW'schen Kongresses für Chemie in Moskau am 20. September 1925; aus dem Russischen übertragen von E. RABINOWITSCH, Berlin.

²⁾ CAYLEY: „On the analytical forms called trees“; *Phil. Mag.* (4) 18 (1859), 374.

Vielfachheit des Knotenpunktes — hängt von der Valenz des Atoms ab.¹⁾

Eine Reihe von Lehrsätzen über die Anzahl von Linien und Knoten in einem Linienkomplex kann ohne weiteres auf die Theorie der chemischen Struktur übertragen werden. So kann der Satz von LIPPICH und DURÈGE, wonach die Zahl der „ungeradzahligen“ Knotenpunkte in einem Linienkomplex stets geradzahlig sein muß²⁾, an jeder beliebigen organischen Formel verifiziert werden (die Zahl der Atome von ungeradzahliger Valenz ist geradzahlig). Erwähnenswert ist, daß dieser Satz in der Chemie früher gefunden wurde, als in der Geometrie; er ist dem Chemiker als das Gesetz der paaren Atomzahlen von LAURENT und GERHARDT³⁾ bekannt.

Bekanntlich bezeichnet man als Topologie denjenigen Teil der Geometrie, der sich mit den allgemeinsten Transformationen des Raumes beschäftigt.

Bei den Problemen der Struktur der chemischen Verbindungen hat sich die Lehre von der Materie mit der Lehre vom Raum zum erstenmal getroffen. Hier erfolgte die unmittelbare Berührung zweier Disziplinen, die eine vollkommen unabhängige historische Entwicklung durchgemacht hatten.

Das Bündnis zwischen Geometrie und Chemie wurde schon am Ende des 18. Jahrhunderts auf der Grundlage der persönlichen Freundschaft zweier großer Vertreter dieser beiden Wissenschaften — MONGE und BERTHOLLET — geschlossen. Dieses Bündnis hat einen merklichen Einfluß auf die Entwicklung der chemischen Vorstellungen ausgeübt.⁴⁾ So ist die BERTHOLLET'sche Lehre vom beweglichen Gleichgewicht nichts anderes, als eine Anwendung des geometrischen Kontinuitätsprinzips auf chemische Umwandlungen.

Doch erfolgte das Eindringen der geometrischen Grundsätze in die chemische Wissenschaft nur sehr langsam. Der Boden war noch nicht genügend vorbereitet, und es fehlten vor allem fast gänzlich die erforderlichen zahlenmäßigen Daten.

Andererseits bedurfte auch die Grundvorstellung vom absoluten Raum noch einer Erweiterung — eine Vorstellung, die seit EUKLID's

¹⁾ Vgl. Zusatz 1, S. 133.

²⁾ LIPPICH, *Sitzungsber. Akad. Wien* 69 (1874), 98; DURÈGE, „Elemente der Theorie der Funktionen einer komplexen veränderlichen Größe“, 3. Aufl., S. 193 (1882).

³⁾ Vgl. Zusatz 2, S. 138.

⁴⁾ Vgl. Zusatz 3, S. 139.

Zeiten im menschlichen Denken unbeschränkt herrschte und von Mathematikern und Philosophen für unerschütterlich und unabänderlich erklärt wurde. Den ersten Vorkämpfern für die Erweiterung des Raumbegriffs haben ihre Lehren nicht geringe Unannehmlichkeiten und Prüfungen gebracht, da sie zu sehr der allgemeinen Überzeugung zuwiderliefen.

Es ist sehr bemerkenswert, daß es die Ufer unser Wolga waren, an denen zuerst Gedanken entstanden, die eine so großartige Rolle in der Entwicklung der Lehre vom Raum spielen sollten. „Man kann sagen, daß die neue (projektive) Geometrie in Saratow geboren wurde“, sagte der französische Mathematiker GASTON DARBOUX¹⁾ in seiner bekannten Rede „Über die Entwicklung der geometrischen Methoden“, gehalten 1904 auf dem „Weltkongreß für Wissenschaft und Kunst“ in Saint-Louis (Ver. Staaten).

Die projektive Geometrie wurde in Saratow, unter ganz ungewöhnlichen Verhältnissen von einem Schüler MONGE's, dem Kriegersingenieur PONCELET (1788—1867), geschaffen. Im Jahre 1812 wurde PONCELET während des Rückzugs der napoleonischen Armee, in der Schlacht bei Krasnoje verwundet, gefangen genommen und in Saratow interniert, wo er bis zum Friedensschluß (Juni 1814) blieb. Hier fand er, von der Wunde geheilt, „unter dem wohltätigen Einfluß der Aprilsonne“, die innere Kraft, um in der Gefangenschaft seine wissenschaftlichen Arbeiten auf dem von MONGE und CARNOT vorgezeichneten Weg fortzusetzen. Vollständig sich selbst überlassen, ohne Bücher und Hilfsmittel, bereitete er die Materialien zu seinem berühmten „Tractat über die projektive Eigenschaften der Figuren“²⁾ vor, in dem das Kontinuitätsprinzip der geometrischen Transformationen formuliert wurde; dieses Prinzip bildet jetzt die Grundlage bei der Erforschung von physikalisch-chemischen Umwandlungen. Gleichzeitig führte er die wichtige Unterscheidung zwischen den sogenannten metrischen und projektiven Eigenschaften der Figuren durch. Die letzten hängen nicht von dem Maßbegriff ab, und bleiben bei allen linearen Transformationen der Figuren invariant.

In dem Vorwort von PONCELET zu seinem letzten Werk „Anwendungen der Analyse und der Geometrie“³⁾ findet sich folgende

¹⁾ GASTON DARBOUX, „Etude sur le développement des méthodes géométriques“. Paris 1904, S. 7. (Gauthiers-Villars.)

²⁾ J. V. PONCELET, „Traité de propriétés projectives des figures“. Paris 1822.

³⁾ J. V. PONCELET, „Applications d'analyse et de géométrie“. Paris (1862 bis 1864). Bd. II.

Stelle, die seinen Gemütszustand beim Verlassen von Saratow kennzeichnet: „als ich den letzten Blick auf dieses vom größten Strom Europas durchflossene Land warf, auf diese Wolga mit ihren Segelschiffen, von den Reichtümern des Kaspisees, des Kaukasus und Persiens schwer beladen..., als ich diese im Entstehen begriffene Stadt mit ihren Holzhäusern, diese unbearbeiteten, aber nicht unfruchtbaren Steppen verlassen mußte, konnte ich eine tiefe innere Bewegung nicht unterdrücken; und ich fragte mich: werde ich in regen tätigem Leben, welches mir in der Heimat bevorstand, die Beschäftigungen fortsetzen können, die mir hier, in Einsamkeit und Stille, die Bitternis der Verbannung erträglich gemacht hatten, und mir daher besonders lieb und teuer geworden waren...“

Die Vorahnungen des jungen Gelehrten haben sich zum Teil als nicht unbegründet erwiesen. Seine neuen und selbständigen Gedanken wurden von CAUCHY und anderen mathematischen Autoritäten Frankreichs kalt aufgenommen. PONCELET mußte bald von der Geometrie zur technischen Mechanik übergehen; hier erhielten seine klassischen Arbeiten eine allgemeine Anerkennung und haben ein weites Feld für praktische Anwendungen eröffnet.

Eine noch größere Umwälzung in den Grundbegriffen der Geometrie brachten die Gedanken von N. I. LOBATSCHESKI, die 14 Jahre nach der Gefangenschaft PONCELET's ebenfalls an der Wolga, in Kasan, entstanden. LOBATSCHESKI führte den Beweis, daß die euklidische Geometrie nicht die einzig mögliche sei, wie bis dahin allgemein angenommen wurde, sondern nur eine von vielen; neben dem euklidischen sind andere Raumarten möglich, die anderen Voraussetzungen genügen.

Die weit verbreitete Lehre KANT's über die Eigenschaften des Raums, als einer unserer Vernunft angeborenen und von der äußeren Erfahrung unabhängigen Denkform, bildete damals ein schweres Hindernis für die freie Entwicklung der geometrischen Anschauungen. Der Einfluß der Kantschule und der Glaube an die Unfehlbarkeit der euklidischen Postulate war so groß, daß der berühmte GAUSS, der noch lange vor LOBATSCHESKI und BOLYAI zur Erkenntnis der Möglichkeit einer nichteuklidischen Geometrie kam, diese Erkenntnis niemals im Druck veröffentlicht hatte.

Im Januar 1829 schrieb GAUSS an BESSEL:

„Inzwischen werde Ich wohl noch lange nicht dazu kommen, meine sehr ausgedehnte Untersuchungen darüber (d. h. über die Grundlagen der Geometrie) zur öffentlichen Bekanntmachungen aus-

zuarbeiten, und vielleicht wird dies auch bei meinen Lebzeiten nie geschehen, da Ich das Geschrei der Böötier scheue, wenn Ich meine Ansicht ganz aussprechen wollte¹⁾

Es ist daher nicht verwunderlich, daß LOBATSCHESKI seinen Wagemut büßen mußte. Seine wissenschaftlichen Werke wurden mit einer an Grausamkeit streifenden Ironie behandelt²⁾; bis zu seinem Ende hat dieser „Kopernikus der Geometrie“ keine gerechte Würdigung seiner Werke erfahren.

Als nächste wesentliche Etappe in der Entwicklung unserer Vorstellungen vom Raume ist das Erscheinen der berühmten Arbeit von BERNHARD RIEMANN zu erwähnen (1856). Er zeigte, daß unser Raum nur ein Spezialfall einer Klasse von Mannigfaltigkeiten sei, die aus Objekten oder Elementen bestehen, welche durch bestimmte Gesetzmäßigkeiten miteinander verknüpft sind. Ebenso wie die Anzahl der unabhängigen Variablen oder Dimensionen der Mannigfaltigkeit durch eine beliebige ganze Zahl n ausgedrückt werden kann, ebenso können wir uns den Raum nicht nur mit drei, sondern mit einer beliebigen Anzahl von Dimensionen denken. Jedes Element der Mannigfaltigkeit bzw. jeder Punkt im Raume werden durch ein System von Zahlenwerten der unabhängigen Variablen bzw. der Koordinaten charakterisiert. So wird eine genaue Ausmessung oder „Arithmetisierung“ des Raumes erreicht. In derselben Arbeit hat RIEMANN zum erstenmal den wichtigen Begriff von der Krümmung solcher mehrdimensionalen Räume definiert.

Nach RIEMANN waren es HELMHOLTZ und besonders SOPHUS LIE, die darauf aufmerksam machten, daß der Raum durch Bewegungen eines festen Körpers charakterisiert werden kann; sie zeigten die Analogie zwischen Bewegungsgruppen und kontinuierlichen geometrischen Transformationen.

Noch langsamer ging das Eindringen von geometrischen Gedanken in die Lehre über die Verwandlungen der Materie vor sich. Einen Wendepunkt bedeuteten hier die siebziger und achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts, als die klassischen Arbeiten von GIBBS (1873—1876) über die chemischen Gleichgewichte erschienen. Seine Vorstellungen über Komponenten und Phasen haben die Klassifizierung und graphische Darstellung von Gleichgewichtssystemen ermöglicht.

¹⁾ GAUSS, Werke Bd. VIII, S. 200; vgl. auch Bd. VIII, S. 179 (Brief an GERLING vom 25. August 1818).

²⁾ W. F. KAGAN, „Geschichtlicher Umriß der Entwicklung der Lehre von den Grundlagen der Geometrie“, Bd. II, S. 51 (russ.).

VAN DER WAALS, ROOZEBOOM und ihre Schüler haben die abstrakten Ideen GIBBS' in eine konkrete chemische Sprache übersetzt und ihre Bedeutung an einer Reihe ausgezeichnet ausgearbeiteter Beispiele klargemacht. VAN DER WAALS gebührt auch das Verdienst, das geometrische Stetigkeitsprinzip systematisch auf die Erforschung der physikalisch-chemischen Umwandlungen angewandt zu haben.

Neue Wege wurden in dieser Richtung durch die bemerkenswerten Untersuchungen von MENDELEJEV über die ausgezeichneten Punkte im System Wasser-Schwefelsäure, die klassischen Arbeiten KONOWALOW's über die Dampfdrucke binärer Gemische und die grundlegenden Forschungen VAN'T HOFF's über die Salzgleichgewichte beim Verdampfen des Meerwassers gewiesen.

Die erhaltenen Ergebnisse führten zur Ausarbeitung eines neuen Zweiges der allgemeinen Chemie — der physikalisch-chemischen Analyse, die auch durch die technischen Anforderungen der im Entstehen begriffenen Metallographie gefördert wurde. Die physikalisch-chemische Analyse beschäftigt sich mit der Untersuchung von Beziehungen zwischen Zusammensetzung und meßbaren Eigenschaften von Gleichgewichtssystemen; die Untersuchungen gipfeln in der Konstruktion des Diagramms: „Zusammensetzung—Eigenschaft“.

Die nähere Untersuchung eines solchen Diagramms zeigt die volle Analogie zwischen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Veränderungen des} \\ \text{„Zustandes der Körper“} \\ \text{(status) oder physikalisch-chemi-} \\ \text{schen Umwandlungen der Materie} \end{array} \right\} \text{ und } \left\{ \begin{array}{l} \text{Veränderungen der} \\ \text{„Lage der Figuren“} \\ \text{(situs) oder geometrischen Trans-} \\ \text{formation des Raumes.} \end{array} \right.$$

Alle Einzelheiten des Vorganges der chemischen Wechselwirkung zwischen den Komponenten eines Systems, wie z. B. Bildung von neuen Phasen, die bestimmten Verbindungen entsprechen, Entstehung von festen und flüssigen Lösungen usw. finden eine genaue und vollkommen eindeutige Spiegelung im geometrischen Komplex von Linien, Flächen und Punkten, die das chemische Diagramm bilden.

Umgekehrt können wir aus den geometrischen Veränderungen im Bau des Komplexes auf entsprechende chemische Vorgänge im System schließen — auf neue Verbindungen, feste Lösungen usw.

Alle diese Tatsachen wurden an einer immer wachsender Reihe von Beispielen aus den verschiedensten Gebieten der Chemie bestätigt. Wir erhalten also das Recht, von einer allgemeinen

geometrischen Methode zur Erforschung und Darstellung von stofflichen Verwandlungen zu sprechen.

Die Chemie erhält eine internationale geometrische Sprache, die derjenigen der chemischen Formeln analog ist, aber einen viel allgemeineren Charakter besitzt; denn mit ihrer Hilfe kann nicht nur die Bildung bestimmter Verbindungen, sondern jede beliebige chemische Umwandlung ausgedrückt werden.

Worin besteht denn das Wesen dieser geometrischen Methode?

Im Gegensatz zu dem gewöhnlichen „präparativen“ Verfahren untersucht die physikalisch-chemische Analyse nicht die einzelnen Stoffe, sondern ein volles Gleichgewichtssystem, bestehend aus einer bestimmten Anzahl von Komponenten. Das dabei entstehende Diagramm „Zusammensetzung–Eigenschaft“ ergibt ein graphisches Bild der komplizierten Funktion, die die Eigenschaften der homogenen Körper — der sogenannten Phasen —, die sich im System ausbilden, in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung bestimmt. Obwohl wir meist die analytische Gleichung dieser Funktion nicht kennen, können wir auf graphischem Wege die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Zusammensetzung nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ genau ausdrücken.

Das chemische Diagramm ist eine geometrische Figur, die aus Linien, Flächen und Punkten besteht. In der Topologie (*Analysis situs*) heißen solche Figuren „geschlossene Linienkomplexe“. Die Kompliziertheit des Komplexes hängt von der Kompliziertheit des Systems, d. h. von der Anzahl der Komponenten ab. So werden z. B. die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Eigenschaft in einem binären System, das aus zwei Komponenten besteht, durch ebene Vielecke dargestellt; für ternäre Systeme erhält man dreidimensionale Polyeder usw.

Die Chemie tritt hier zum zweiten Male in ihrer Geschichte mit der Geometrie der Lage in Berührung. Auch in diesem Fall dürften viele Grundsätze der Topologie ohne weiteres auf chemische Komplexe Anwendung finden. Das chemische Diagramm besitzt daher allgemeine Eigenschaften, die trotz des stark wechselnden Aussehens des Diagramms für alle seine Formen unverändert bestehen bleiben.

Die Flächen und Linien des geometrischen Komplexes, welches das Diagramm darstellt, grenzen die Stabilitätsgebiete der einzelnen Phasen voneinander ab. Nach seinem allgemeinen Charakter erinnert das Diagramm eines chemischen Gleichgewichtssystems an

eine topographische Karte mit Bergen und Hochebenen, die durch Täler und Mulden getrennt werden.

Die englischen Forscher CAYLEY¹⁾ und CLARK MAXWELL²⁾ haben zuerst auf die topologischen Verhältnisse zwischen der Anzahl von Gipfeln, Mulden, Wasserscheiden und anderen Elementen der irdischen Landschaft hingewiesen.

Die Analogien zwischen dem Bau der geographischen und der chemischen Landschaft sind aus dem Vergleich der Figg. 1 und 2 ersichtlich.

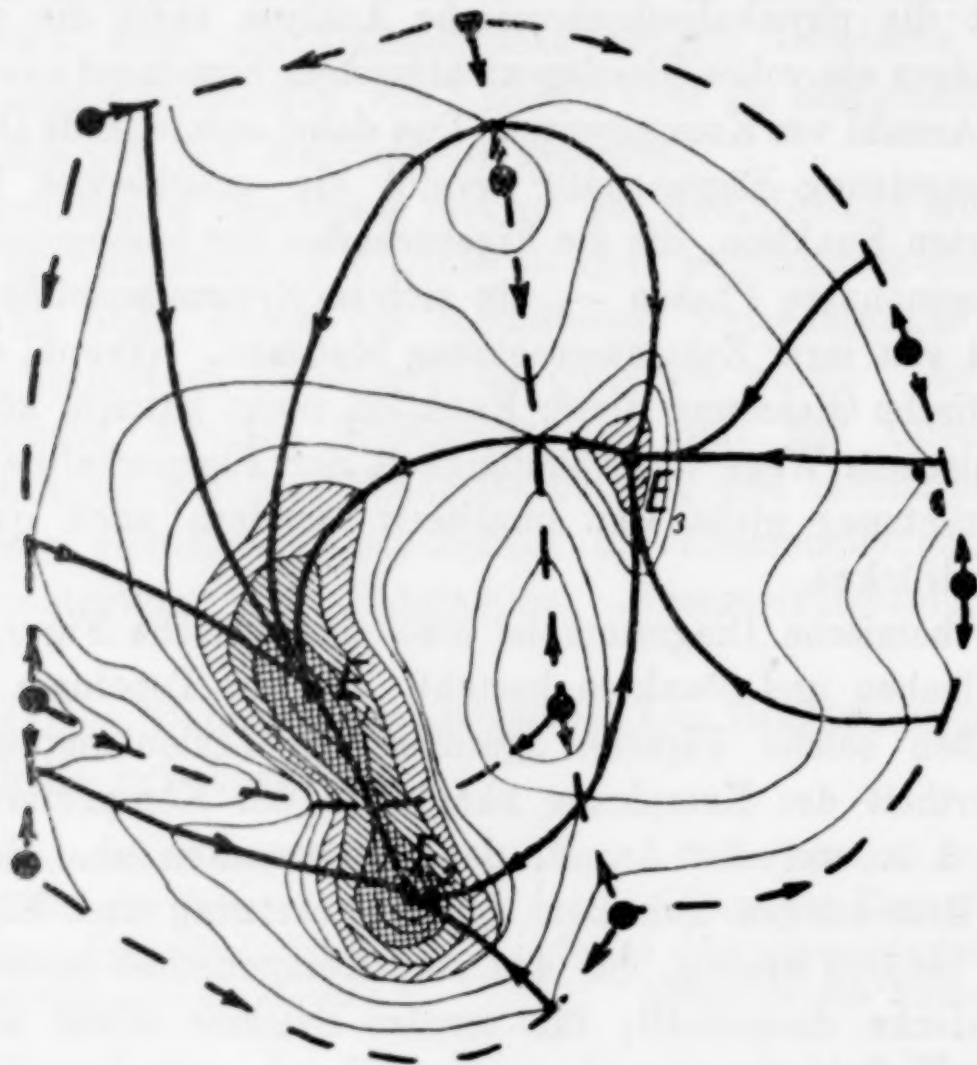


Fig. 1.

Karte eines Innenbeckens.

Die erste Figur stellt die schematisierte Landkarte eines geschlossenen inneren Beckens dar, in dessen Umrissen man eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Aralo-Kaspischen Tiefgebiet und den dazugehörigen Flußtälern entdecken kann.

Der Verlauf der dünnen Linien, die Punkte gleicher Seehöhe miteinander verbinden, zeigt das Vorhandensein von drei Ein-

¹⁾ CAYLEY, Über Horizontalen und Böschungslinien. *Phil. Mag.* (4) 18 (1859), 264.

²⁾ CLARK MAXWELL, Über Hügel und Täler. *Phil. Mag.* (4), 40 (1870) 421.

senkungen (Mulden) E_1 , E_2 und E_3 , zu denen die Gewässer von den umgebenden Höhen abfließen müssen. Außerdem sehen wir auf Fig. 1 noch zwei Arten von starken Linien, die sich kreuzen. Das System der gestrichelten Linien stellt die Wasserscheiden dar, die durch die Gipfel der Bergeskette und höchste Punkte der Hochebenen hindurchgehen; letztere sind durch schwarze Punkte angedeutet.

Zwei innere Wasserscheiden — die gestrichelte Meridionallinie mit zwei Gipfeln, und die Breitenlinie — zerteilen das gesamte Polygon in drei kleinere Becken oder Gebiete; jedes Becken enthält in sich eine von den drei erwähnten Muldenpunkten E_1 , E_2 und E_3 .

Das zweite System der starken ausgezogenen Linien entspricht den Flußbetten (watercourse bei CAYLEY und MAXWELL) oder den sogenannten Talwegen. Man sieht, daß zwischen beiden Systemen eine ganz bestimmte Beziehung besteht. Jedem von den elf Strecken der gestrichelten Wasserscheidenlinien gehört eine Strecke der ausgezogenen Talwegkurven, deren höchste Punkte auf den Wasserscheidenlinien liegen — an Stellen, die man als Pässe oder Bergsätteln (Jochpunkte) bezeichnet. Der gemeinsame Endpunkt der Talwege ist die tiefste Stelle der Mulde E des entsprechenden Gebiets.

Die schwarzen Talweglinien teilen die Abhänge der Bergeskette in Abflußgebiete (Felder) ein. Es ist bemerkenswert, daß um die Bergesgipfel herum charakteristische, in sich geschlossene Abflußfelder entstehen. Auf unserer Karte sehen wir zwei solche geschlossene Felder: das nördliche wird durch zwei ununterbrochene Talwege begrenzt, die in die Muldenpunkte E_1 und E_3 münden; die Grenzen des südlichen Feldes werden durch drei Talwege gebildet, die die tiefsten Muldenpunkte von E_1 , E_2 und E_3 verbinden.

An den Kreuzungsstellen dieser vier stark ausgezogenen Talwegen mit den gestrichelten Linien der Wasserscheiden befinden sich vier Pässe oder Sattelstellen, die dadurch bemerkenswert sind, daß in ihnen das Schneiden (bzw. Berührung) der Linien gleicher Höhe stattfindet.

Es wird also auf Fig. 1 die gesamte Landschaft eines Gebietes der Erdoberfläche in ihrem Charakter, ihrer Struktur und Konfiguration durch die beiden Systeme der Wasserscheiden und Talwege, in Verbindung mit einer Anzahl von Gipfeln und Mulden, eindeutig bestimmt.

Analoge Verhältnisse kann man auf Fig. 2 finden, die eine „chemische Landkarte“ oder ein „Schmelzbarkeitsdiagramm des ternären Systems“ darstellt. Die Fig. 2 symbolisiert ein geschlossenes „Becken“, gebildet von drei Komponenten, und stellt die Schmelztemperatur des aus diesen drei Komponenten A , B und C gebildeten Systems dar. Die drei reinen Komponenten sind durch

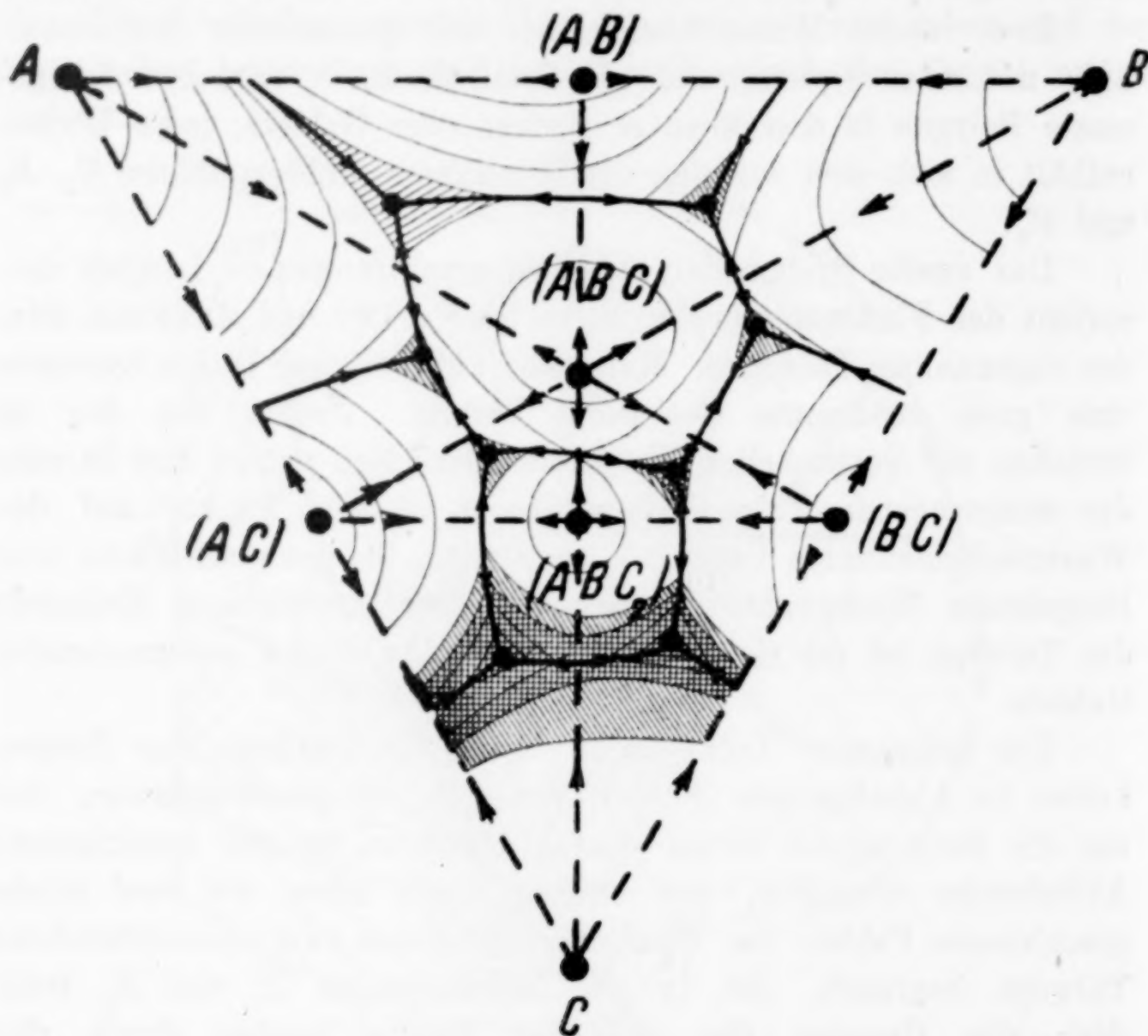


Fig. 2.

Schmelzbarkeitsdiagramm des ternären Systems.

die Ecken des Dreiecks ABC angedeutet; dieses Dreieck entspricht dem äußeren Polygon der Fig. 1. Die drei Seiten des Dreiecks symbolisieren die drei binären Systeme AB , BC und CA ; die Punkte im Innern des Dreiecks entsprechen den ternären Lösungen und Legierungen; ihre Zusammensetzung wird durch die Länge der drei geraden Linien gemessen, die aus dem betreffenden Punkt parallel zu den drei Seiten des Dreiecks bis zur Kreuzung mit den Seitenlinien gezogen werden. Wenn man die Seitenlänge des (gleichseitigen) Dreiecks gleich 100 setzt, so geben die erwähnten Linienabschnitte die Zusammensetzung des Systems in Prozenten an.

Auf Fig. 2 sehen wir ebenfalls zwei Liniensysteme; das eine wird von starken ausgezogenen, das andere von starken gestrichelten Linien gebildet; die Linien beider Art schneiden sich gegenseitig. Den Wasserscheiden auf der Erdoberfläche entsprechen in diesem Fall (gestrichelte) Kurven, die durch die Punkte hindurchgehen, welche den bestimmten binären und ternären Verbindungen angehören — binären Verbindungen AB , BC und CA an den Rändern, und ternären Verbindungen ABC und ABC_2 im Innern des Hauptdreiecks. Diese Verbindungen besitzen die höchsten Schmelzpunkte und man kann sie mit den Gipfeln des geographischen Reliefs vergleichen. Sie nehmen auch allgemein eine besondere Stellung in der Gesamtheit der Punkte des Systems ein; ihre Zusammensetzung gehorcht dem Gesetz der multiplen Proportionen, und bleibt bei der Veränderung der Temperatur, des Drucks und anderer Gleichgewichtsfaktoren invariant. Daher muß die Gesamtheit der chemischen Gipfel und der gestrichelten geradlinigen „Wasserscheiden“ als ein besonderer oder „singulärer“ Komplex im Diagramm bezeichnet werden.

Den einzelnen Komponenten, sowie allen Verbindungen, die sich bei der Abkühlung der festen Lösung als besondere feste Phase ausscheiden, entsprechen besondere Kristallisationsfelder, deren Ausdehnung und Anordnung durch die dünnen ausgezogenen Linien — Horizontalen oder Isothermen — bestimmt werden. Die Stabilitätsgrenzen dieser Felder werden durch das System der starken ausgezogenen Linien bestimmt; diese Linien geben die Wege der gemeinsamen Kristallisation von zwei festen Körpern an, und man kann ihre Gesamtheit als den „Kristallisationskomplex“ bezeichnen. Die Richtung der Pfeile auf diesen Linien zeigt, daß die endgültige Erstarrung der Lösungen in den dreifachen Knotenpunkten — den eutektischen Punkten — erfolgt; letzteren entsprechen die niedrigsten Temperaturen, die eine Lösung im flüssigen Zustand besitzen kann.

Es ist einleuchtend, daß die Kristallisationswege und eutektischen Punkte den Talwegen und Mulden des auf Fig. 1 dargestellten geschlossenen Beckens durchaus analog sind.

Es ist nicht unwichtig zu bemerken, daß die eutektischen Punkte zu den ersten geometrischen Elementen gehörten, die bei der Erforschung der chemischen Diagramme die Aufmerksamkeit erweckt hatten. Im Jahre 1925 waren 50 Jahre verflossen seit dem Erscheinen der bekannten Arbeiten des Professors der Londoner Berg-

akademie F. GUTHRIE¹⁾, die sich mit den sogenannten Kryohydraten beschäftigten. Diese Arbeiten haben die Grundlage für die Festlegung des allgemeinen Begriffs des Eutektikums als des Endpunktes der Erstarrung von Lösungen und Legierungen geliefert.

Der Versuch zeigt einwandfrei, daß die Zusammensetzung der Eutektika und der zu ihnen führenden Kristallisationslinien durch Druck und andere Gleichgewichtsfaktoren beeinflusst wird. Diese Veränderlichkeit bildet den Hauptunterschied zwischen den Eigenschaften der beiden geometrischen Grundkomplexe — des

singulären und des eutektischen —, die gemeinsam das chemische Diagramm bilden.

Wenn man in einem räumlichen Modell, dessen Projektion auf die Horizontalebene die Fig. 2 darstellt, durch die Gipfel der Wasserscheiden gerade Linien und ebene Flächen legt, so erhält man das singuläre Polyeder, welches dem betreffenden ternären System entspricht und auf Fig. 3 dargestellt ist.

Wie aus dieser Figur ersichtlich, besteht das Polyeder aus einem dreiseitigen Prisma, das oben durch ein System von geraden

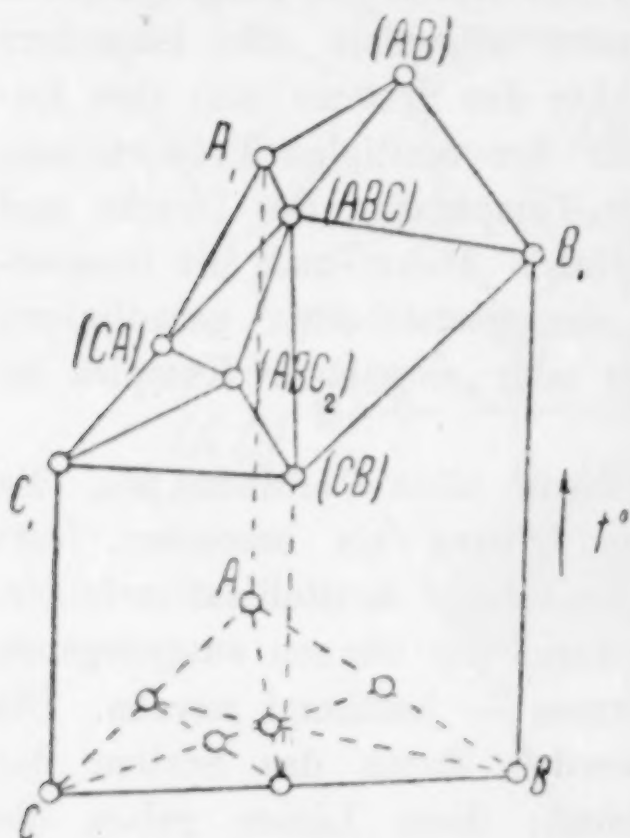


Fig. 3.

Linien und ebenen Dreiecken begrenzt wird. Wenn wir durch die Seiten dieser Dreiecke senkrechte Flächen hindurchlegen, so erhalten wir eine Reihe von Zwischenwänden, die den inneren Raum des Polyeders in eine Anzahl von Zellen teilen. In unserem Beispiel sind acht solche Teilprismen vorhanden. Diesen „sekundären Prismen“ entsprechen acht sekundäre Dreikörpersysteme, die außer den primären Stoffen A , B und C noch binäre und ternäre Verbindungen ABC und ABC_2 zu Komponenten haben.

Jedem sekundären Dreikörpersystem gehört ein eutektischer Punkt an, in dem sich drei Kristallisationslinien schneiden, entsprechend den drei Ausscheidungsfeldern von festen Körpern. Dem-

¹⁾ F. GUTHRIE, *Phil. Mag.* (4) 49 (1875), 1, 206, 266; (5) 1 (1876), 49, 364, 446; 2 (1876), 211; 6 (1878), 35, 105; 17 (1884), 462. Die Bezeichnung „Eutektikum“ wurde von GUTHRIE im Jahre 1882 eingeführt.

nach existiert eine einfache Beziehung zwischen den geometrischen Elementen des singulären Komplexes und des Kristallisationskomplexes:

„Die Anzahl der sekundären Dreiecke (Systeme) ist gleich der Zahl der Eutektika.“

Diese topologische Regel ist bei der Untersuchung des chemischen Diagramms von großem Nutzen. Die Abweichungen von dieser Regel weisen auf kompliziertere Gleichgewichtsverhältnisse hin; sie können leicht vorausgesagt werden.¹⁾

Die sekundären Dreiecke auf Figg. 2 und 3 sind den geschlossenen sekundären Becken auf der Erdoberfläche analog, die auf Fig. 1 dargestellt wurden; MAXWELL nennt sie „natural districts“. Sie haben eine große praktische und theoretische Bedeutung. Sie zeigen die Reihenfolge der Kristallausscheidung bei technischen Prozessen an und bestimmen die Bedingungen der gemeinsamen Entstehung (Paragenese) von Mineralien bei der Gesteinsbildung. Daher kann man die sekundären Dreiecke auch als „paragenetische Gebiete“ bezeichnen.

Die geometrischen Elemente des singulären Komplexes — Punkte, Linien, Flächen — nehmen eine besondere Stellung im Diagramm ein. Es kann jetzt als experimentell bewiesen gelten, daß ihnen Schnittpunkte auf den Eigenschaftslinien und -flächen derjenigen Phasen entsprechen, die bestimmte Verbindungen enthalten.

Nach dem Kontinuitätsprinzip, welches den allgemeinen Bau der chemischen Diagramme bestimmt, sind die singulären Punkte der undissoziierten binären Verbindungen das Ergebnis des Schneidens von zwei Ästen einer und derselben stetigen Kurve in einem realen oder imaginären Knoten.

Für die analogen Phasen in ternären und noch komplizierter zusammengesetzten Systemen geht der singuläre Punkt in eine Kurve über, die den Scheitel einer räumlichen Falte darstellt. Sie entsteht durch das Schneiden von zwei Feldern einer und derselben Fläche, wie auf Figg. 4a und 4b dargestellt ist:

Auf diesen Figuren sind die kegelförmigen Schmelzflächen $M a m b$ einer binären Verbindung $A B$ in Anwesenheit einer flüssigen

¹⁾ Sie beziehen sich auf Gleichgewichte, die MEYERHOFER als „inkongruent“ bezeichnete; in diesen Systemen ist das Schmelzen oder Auflösen eines festen Körpers mit einer Zersetzung und Bildung einer neuen festen Phase verbunden.

Komponente — des Lösungsmittels C — aufgetragen. Von der Spitze M , die der Schmelztemperatur MD entspricht, geht die Kante Mm nach unten. Sie trennt das gesamte Kristallisationsfeld in 2 Flügel, die sich unter einen ausspringendem (Fig. 4a) oder einspringendem Winkel (Fig. 4b) begegnen, wie dieses aus dem Vergleich der einander entsprechenden isothermischen Linien amb und $a_1m_1b_1$ erhellt.

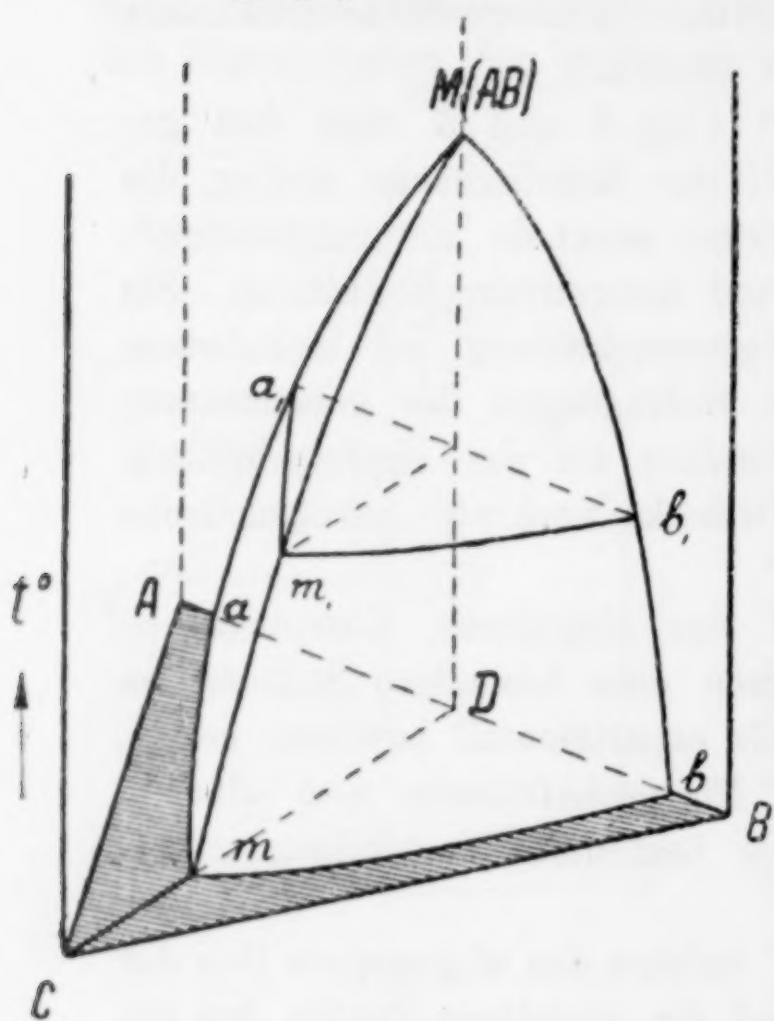


Fig. 4a.

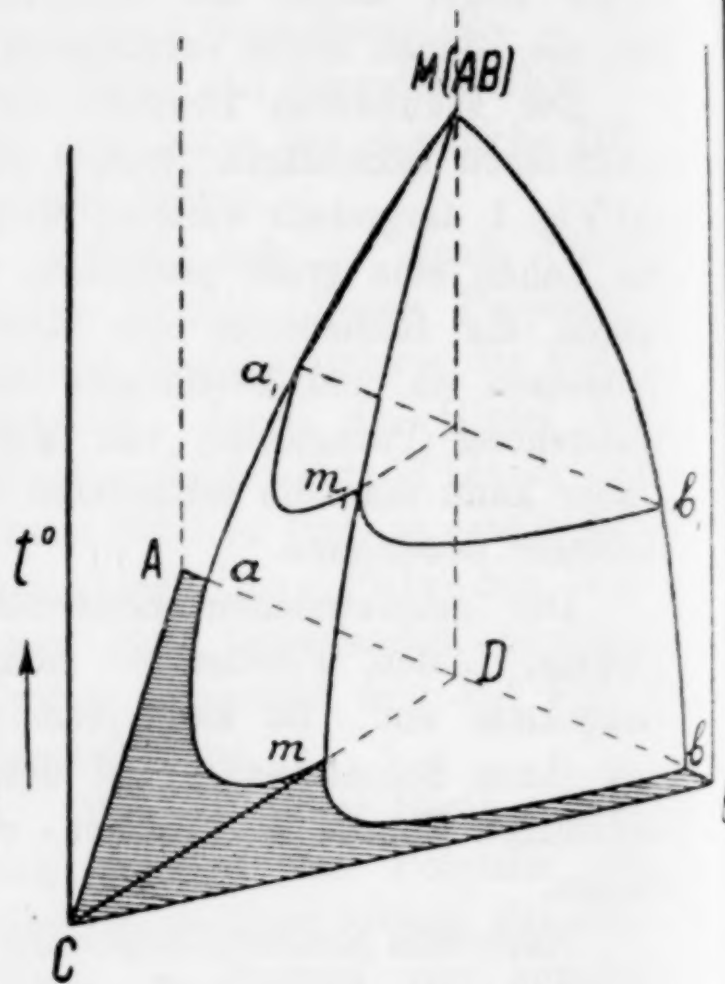


Fig. 4b.

Wenn wir geologische Ausdrücke gebrauchen, so können wir die beiden Typen den antiklinalen und synklinalen Falten in den Schichten der Erdkruste vergleichen.

Je schwächer die Dissoziation der binären Verbindung in der Lösung ist, und je mehr Wärme bei ihrer Entstehung frei wird, um so ausgesprochener wird der Winkel, unter dem sich die Flügel der Falte begegnen.

Besonders klar wurden diese Verhältnisse durch die Arbeiten von TATJANA HENKE, W. NIKOLAJEW, B. MUROMZEW und W. MASEL, die in dem Chemischen Institut der russischen Akademie der Wissenschaften an den Löslichkeitsisothermen durchgeführt wurden.¹⁾ Es wurde die Neutralisation von starken Säuren — Salzsäure,

¹⁾ Berichte der Akademie der Wissenschaften (1924), 145, 150, 166.

Salpetersäure, Schwefelsäure — durch starke Basen, wie Ätzkali und Ätznatron untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß dem Chlornatrium und Chlorkalium, sowie auch dem Natriumnitrat, synklinale Falten vom Typus der Fig. 4b entsprechen.

Bekanntlich ist die Bildung solcher Alkalisalze mit großer Wärmeentwicklung und starker Veränderung in den Eigenschaften der beiden Komponenten verbunden. Man kann sie als neue Stoffe in dem Dreikörpersystem Säure—Base—Wasser und als sekundäre Komponenten für selbständige Gleichgewichte behandeln.

Wenn wir dagegen zu den in Lösung vollkommen dissoziierten Verbindungen mit kleineren Bildungswärmen übergehen, so verschwindet die Scheitelskante der Falte und wir erhalten die gewöhnliche, sehr verbreitete Form des Kristallisationsfeldes in Gestalt einer konischen Fläche $Mamb$, mit den Isothermen amb und $a_1m_1b_1$, die keine auspringenden oder einspringenden Winkel aufweisen (Fig. 5).

In der neuesten Zeit hat Prof. N. STEPANOW¹⁾ auch die Existenz von antiklinalen Falten in den Erstarrungsfeldern von Lösungsmitteln

theoretisch und experimentell nachgewiesen. Eines der verbreitetsten Beispiele einer solchen Antiklinale wurde von W. S. NIKOLAJEW im Eisfeld des Diagramms $N_2O_5-Na_2O-H_2O$ ²⁾ bei der Bildung von $NaNO_3$ in wäßriger Lösung entdeckt.

Die geometrischen Elemente eines singulären Komplexes, die auf Grund der Schmelzkurven oder Löslichkeitsisothermen bestimmt wurden, lassen ihren Einfluß auch an anderen Eigenschaftskurven der entsprechenden Verbindungen, z. B. auf den Kurven der spezi-

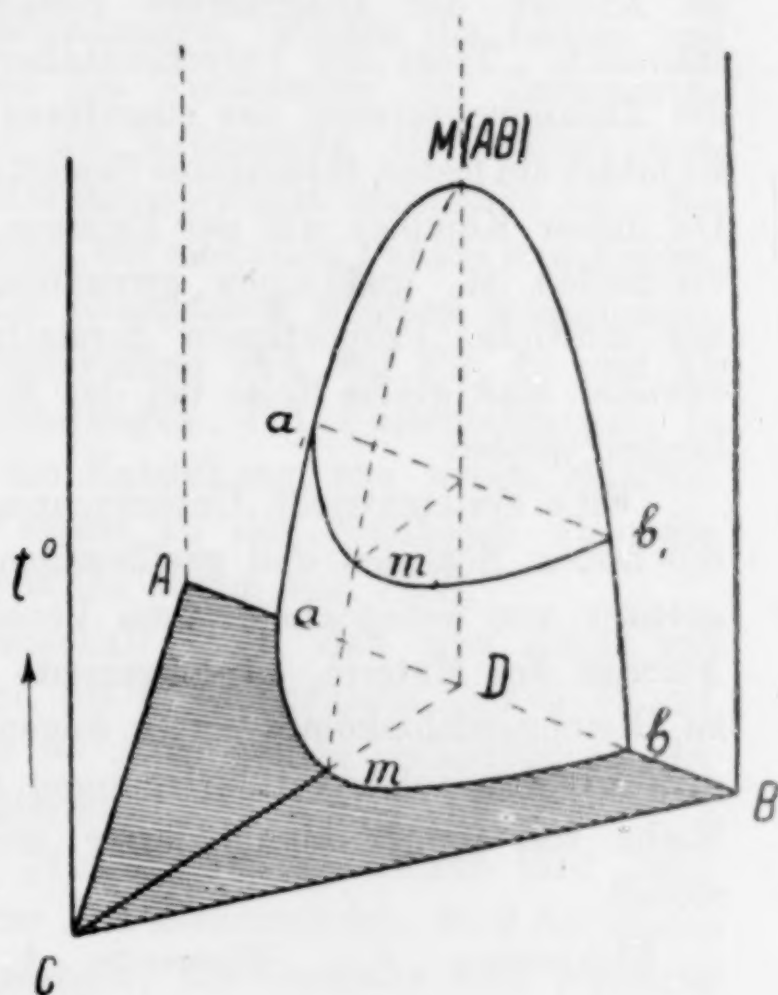


Fig. 5.

¹⁾ N. J. STEPANOW, Berichte der Akademie der Wissenschaften (1924), 31, (1925), 37; N. J. STEPANOW u. S. W. LIPIN daselbst (1925), 101.

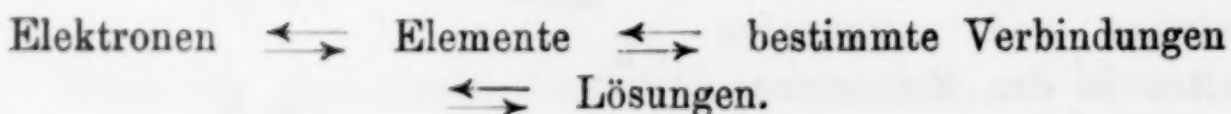
²⁾ N. S. KURNAKOW u. W. I. NIKOLAEW, Ztschr. phys. Chem. 130 (COHEN-Festband), S. 199 (Anmerkung während der Korrektur).

fischen Gewichte der Koeffizienten der inneren Reibung usw. erkennen. Die abweichenden experimentellen Ergebnisse erklären sich durch ungenügende Empfindlichkeit der Meßmethoden.

Wir weisen u. a. auf die starke Veränderung der elektromotorischen Kraft, der elektrischen Leitfähigkeit und anderer Eigenschaften bei der Neutralisierung von Säuren durch Basen, die in der letzten Zeit eine weite Anwendung in der Volumetrie erhalten hat.

Unter diesen Bedingungen wird die wunderbare Einheitlichkeit im Aufbau der Diagramme Zusammensetzung-Eigenschaft verständlich. Trotz der Verschiedenheit der äußeren Formen, bleibt die Zusammensetzung des singulären Komplexes immer die gleiche. Er bildet ein festes, invariantes Skelett des chemischen Gleichgewichtes. Da dieser Komplex mit der Existenz von bestimmten Verbindungen verbunden ist, und einen geometrischen Ausdruck für das Gesetz der multiplen Proportionen darstellt, so muß seine Untersuchung offenbar eine große Rolle bei der Erforschung der Materieumwandlungen spielen.

Eine systematische Untersuchung der singulären Elemente für die festen, flüssigen und gasförmigen Phasen zeigt uns die Existenzgrenzen von neuen chemischen Verbindungen, diesen selbständigen Formen der Materie, die ihrerseits unter passenden Bedingungen zu Gleichgewichtskomponenten folgender Ordnung werden usw. Indem wir von solchen Überlegungen ausgehen, können wir folgende Reihe von immer komplizierter werdenden Gleichgewichten aufstellen:



Jedes Glied dieser Reihe liefert die Komponenten für die Gleichgewichte der nächstfolgenden Systeme. Das Schema der Umwandlungen bleibt auf allen diesen, offenbar grundverschiedenen genetischen Stufen dasselbe und kann durch analoge geometrische Figuren ausgedrückt werden, ebenso wie der Aufbau des chemischen Diagramms von der Kompliziertheit der Komponenten unabhängig ist. Der Unterschied besteht nur in den Energiemengen, die den Umwandlungen auf verschiedener Stufe entsprechen, und dem Stabilitätsgrad der Körper, aus denen das Gleichgewichtssystem besteht.

Die nahe Beziehung zwischen den Materieumwandlungen und den räumlichen Umwandlungen des Gleichgewichtsdiagrammes gibt

uns ein empfindliches geometrisches Mittel zur Feststellung von chemischen Wechselwirkungen verschiedenen Grades zwischen den Komponenten des Systems in die Hand. Im Grenzfall, wenn gar keine chemische Wechselwirkung stattfindet, offenbart sich dieses in der Additivität der Eigenschaften, die nach der Mischungsregel berechnet werden können. Die Änderung der Eigenschaften in Abhängigkeit von der Zusammensetzung kann in diesem Falle durch gerade Linien und Ebenen dargestellt werden; der chemische Raum solcher Systeme kann daher als eben behandelt werden.

Bei Reaktionen in einem homogenen Medium, z. B. bei der Entstehung von bestimmten Verbindungen, werden die Linien und Flächen, die die Eigenschaften als Funktionen der Zusammensetzung darstellen, gekrümmt; die Krümmung ist um so ausgesprochener, je weniger das Reaktionsprodukt dissoziiert ist. Bei Fehlen von Dissoziation beobachten wir singuläre Punkte und Falten, die einem anderen Grenzfall des chemischen Raumes entsprechen; wir haben ihn schon früher besprochen und auf Fig. 4a und 4b dargestellt. Die Krümmungsänderungen und Faltenbildungen in chemischen Diagrammen, die die Entstehung von neuen Materieformen begleiten, führen von selbst zu den Schlüssen über die enge gegenseitige Beziehung zwischen Raum und Stoff.

Die Geschichte der Wissenschaft zeigt, daß eine Reihe von Denkern, seit dem Altertum und bis in die neueste Zeit — PLATO, DESCARTES, CLIFFORD, EINSTEIN — diese beiden Grundbegriffe der Erkenntnis für unzertrennlich hielten.

In dem berühmten Dialog „Thymaios“, den PLATO fünf Jahrhunderte vor dem Beginn unserer Ära niederschrieb, wird der Raum durch Dreiecke ausgefüllt dargestellt; die Dreiecke sind zweierlei Art — rechtwinklig-gleichschenkelig und gleichseitig. Aus ihnen entstehen vier Arten von einfachen Polyedern: Tetraeder, Oktaeder, Ikosaeder und Kubus, die die vier Elemente darstellen, aus denen sich alle Materie zusammensetzt: Feuer, Luft, Wasser und Erde.

PLATO — in Gestalt von Thymaios, des gelehrten Staatsmannes aus der griechischen Kolonie Lokr — sagt in diesem Dialog: „Von allen diesen Körpern hat natürlich derjenige die größte Beweglichkeit, welcher die kleinste Anzahl von Seiten besitzt; die größte Fähigkeit, überall durchzudringen, hat der Körper, der die spitzesten Winkel aufweist . . . Somit behaupten wir — als wahrscheinliches und streng gültiges Theorem —, daß diejenige Körperform, die die Gestalt einer Pyramide hat (das Tetraeder), das Grund-

element und der Kern des Feuers sein muß; der (in obiger Aufzählung) zweite Körper muß das Grundelement der Luft, der dritte — der Kern des Wassers sein.“

Die Kombinierung und Trennung der Grundpolyeder, die durch die Anzahl der Dreiecke, aus welchen diese Polyeder bestehen, geregelt wird, entspricht der Kombination von Materie-Elementen in rationalen Mengenverhältnissen. Diese Prozesse sind daher die Urformen unserer Reaktionen der Verbindung und Dissoziation.

THYMAIOS meint, daß . . . „wenn Wasser durch Feuer oder Luft aufgelöst wird, so erlaubt es seinen Teilchen, durch eine neue Verbindung einen Feuer- oder zwei Luftkörper zu bilden; ebenso können die Luftteilchen aus einem Teil der aufgelösten Luft später zwei Teile Feuer bilden . . .“ Tatsächlich können die zwanzig gleichseitigen Dreiecke des Ikosaeders des Wassers beim Zerfall und Wiederaufbau einen Tetraeder des Feuers oder zwei Oktaeder der Luft mit 16 Dreiecken ergeben, nach dem Schema

$$20 = 4 + 2 \cdot 8.$$

Analog entstehen aus den acht Dreiecken des Luftoktaeders zwei Feuertetraeder mit acht Dreiecken:

$$8 = 2 \cdot 4.$$

Somit sind die geometrischen Grundelemente PLATO's Bestandteile, die bei den Verwandlungen der Körper unveränderlich bleiben, und erinnern an die unveränderlichen Atome DEMOKRIT's.¹⁾

Wenn wir jetzt die singulären Polyeder und sekundären Dreiecke des früher behandelten ternären Systems (Fig. 2 und 3) betrachten, so wird es uns klar, warum wir jetzt, 25 Jahrhunderte nach PLATO, zur Darstellung von chemischen Umsetzungen geometrische Figuren gebrauchen, die, im Grunde genommen, den Polyedern und Dreiecken PLATO's sehr ähnlich sind. Der Unterschied besteht darin, daß der Aufbau unseres Diagramms heute auf der genauen experimentellen Kenntnis des chemischen Raumes, d. h. auf der Bestimmung seiner Metrik beruht.

Bei dem Anblick der singulären Falten, die bestimmten chemischen Verbindungen entsprechen (Fig. 4a und 4b), muß man sich auch an die tiefsinnigen Gedanken erinnern, die in den siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts von dem englischen Mathematiker und Philosophen CLIFFORD (1845—1879) ausgesprochen wurden. Indem er den von LOBATSCHESKY und RIEMANN vorgezeichneten

¹⁾ A. W. WASSILIJEW, Raum, Zeit, Bewegung. Petersburg 1923 (russ.), S. 13.

Weg weiterging, behauptete er, die Bewegung und die Materie seien nur Eigenschaften des Raumes. Den Veränderungen seiner Krümmung verdanken wir die Entstehung derjenigen Zustandsänderungen, die wir als „physikalisch“ bezeichnen.

Nach den Worten CLIFFORD's ist die Materie „eine Falte in unserem Raum“. „In der physikalischen Welt geschieht nichts außer den Veränderungen der Krümmung des Raumes, die vielleicht dem Kontinuitätsgesetz unterworfen sind.“¹⁾

Diese Auffassungen haben jetzt eine weitere Entwicklung erlebt. Die wundervollen Verallgemeinerungen von EINSTEIN-MINKOWSKI haben die Verbindung der Grundbegriffe von Zeit, Raum und Materie zu einer allgemeinen Mannigfaltigkeit der vierdimensionalen Welt gebracht. Im Falle einer gleichförmigen und geradlinigen Bewegung eines materiellen Punktes hat die Weltlinie die Gestalt einer vierdimensionalen Geraden und charakterisiert ein sogenanntes Inertialsystem. Jede Abweichung der Bewegung von der Geradlinigkeit und Gleichförmigkeit zeigt sich in einer Krümmung der Weltlinie im vierdimensionalen Raum. Diese Krümmung wird bestimmt durch Größen, die in den sogenannten Krümmungstensor eingehen; sie entspricht der beschleunigten Bewegung eines Systems im Gravitationsfelde. Nach dem von EINSTEIN aufgestellten Äquivalenzprinzip können umgekehrt alle Erscheinungen der Gravitation durch beschleunigte Bewegung des Systems in entgegengesetzter Richtung wiedergegeben werden.

Somit müssen in einem Raum, welcher irgendwelche materiellen Körper enthält, die Größen, die die Krümmung der räumlichen Mannigfaltigkeit charakterisieren (der Krümmungstensor von RIEMANN-CHRISTOFFLE), in Beziehung gebracht werden zu den Größen, die das Gravitationsfeld dieser Körper charakterisieren, und dem entsprechenden Tensor der Energie (Masse).

Infolge dieser Beziehung werden die experimentell beobachtbaren Eigenschaften der geometrischen Gebilde mit den innerhalb dieser Gebilde sich abspielenden physikalischen und chemischen Prozessen verbunden.

Dem Makrokosmos der geschlossenen räumlichen Welt kann der Mikrokosmos eines geschlossenen Gleichgewichtsdiagramms zur

¹⁾ CLIFFORD, „Der gesunde Menschenverstand in den exakten Wissenschaften“, 2. russ. Aufl., Petersburg 1922, S. 170; CLIFFORD, *Mathematical Papers*, S. 22. — K. PEARSON, *Die Grammatik der Wissenschaft*, Petersburg, S. 316. — A. W. WASSILJEW, *Raum, Zeit, Bewegung*, Petersburg 1923, S. 65.

Seite gestellt werden. Den Inertialsystemen der Mechanik und Physik mit ihrer geradlinigen Bewegungen, d. h. mit linearen Veränderungen der Koordinaten, entsprechen im chemischen Diagramm die Grenzfälle von linearen Beziehungen zwischen Eigenschaft und Zusammensetzung, die die Abwesenheit von chemischen Wechselwirkungen charakterisieren. Wie schon früher gezeigt, ist der chemische Raum solcher Diagramme eben.

Die Krümmung der Weltlinien der Bewegung, die beim Auftreten neuer Massen in der Nähe des bewegten Systems beobachtet wird, kann dagegen in Analogie gesetzt werden zu der Krümmung der Eigenschaftslinien im Gleichgewichtsdiagramm beim Auftreten von chemischen Reaktionen und Bildung neuer Verbindungen.

Indem wir die Worte CLIFFORD's variieren, können wir heutzutage sagen: „bestimmte Verbindung ist eine singuläre Falte im Raum“. Ihre eingehende Untersuchung muß eine der Hauptaufgaben der physikalisch-chemischen Analyse sein.

Die auf Fig. 4a und 4b dargestellten Falten, die den großen Wärmetönungen bei der Entstehung von Salzen aus starken Säuren und Basen entsprechen, sind nur schwache Andeutungen der wahren Kataklysmen der Raumstruktur, die bei den großen Energietönungen auftreten, mit welchen die Entstehung und Zerfall von Atomen verbunden sein muß.

Heutzutage geschieht die Erforschung der Struktur des chemischen Raumes nicht nur aus Interesse für die Fragen der allgemeinen Chemie, sondern noch mehr als Folge der Anforderungen der Nachbargebiete — der Mineralogie, Geologie, Metallurgie, Technologie usw.

Die Aufgaben, die diese lebendigen Probleme an die neue geometrische Methodik stellen, können oft Lösungen erfordern, für die der dreidimensionale Raum nicht mehr ausreicht. Für die Untersuchung von Systemen mit fünf und mehr Komponenten ist die Geometrie von vier und mehr Dimensionen erforderlich.

Man glaubt gewöhnlich, daß wir, als dreidimensionale Geschöpfe, uns die mehrdimensionalen Räume unmöglich vorstellen können, so daß die entsprechenden geometrischen Komplexe bloße Fiktionen bleiben müssen. Man kann sich mit dieser Meinung nicht einverstanden erklären. Solche reale Objekte, wie Metallegierungen, Silicate, Salzsysteme die bei der Verdunstung des Meerwassers entstehen usw., fordern zwangsläufig die Anwendung der Methoden der darstellenden Geometrie zur Feststellung der Eigenschaften des vier-

dimensionalen Raumes. Die Arbeiten von FEDOROW, SCHOUTE, BOECKE, EITEL weisen schon den richtigen Weg in dieser Richtung. Die Bewältigung des vieldimensionalen Raumes ist nur eine Frage von Zeit und Arbeit.

In der Doktordissertation von VAN'T HOFF, die 1874 der Universität Utrecht vorgelegt wurde, findet sich folgende These: „AUGUSTE COMTE hat recht, wenn er von der darstellenden Geometrie sagt: diese gäbe uns die Möglichkeit, diejenige wichtige Fähigkeit des menschlichen Geistes, die man als Vorstellungskraft bezeichnet, auf die sicherste Weise bis zur äußersten Grenze auszubilden.“¹⁾

Die stereochemischen Anschauungen VAN'T HOFF's und seine Arbeiten über die Salzgleichgewichte zeigen, welche große Bedeutung diese These für die weitere Tätigkeit VAN'T HOFF's gehabt hat.

Darum müssen sich auch die Chemiker durch das Schreien der modernen „Böotier“ nicht einschüchtern lassen. Getreu den Worten VAN'T HOFF's, müssen sie vielmehr ihre Einbildungskraft durch Beschäftigung mit der darstellenden Geometrie ausbilden, und die Grenze ihrer Sinne durch Vervollkommnung der Meßmethoden dauernd erweitern.

Unter diesen Verhältnissen wird das chemische Gleichgewichtsdiagramm, in dem eine enge Verbindung des Raums und des Stoffes zu einem unzertrennlichen Ganzen geschieht, auch weiterhin zur Vereinigung der abstrakten Fragen der Erkenntnislehre mit den praktischen Aufgaben der Wirklichkeit seine Dienste leisten können.

Zusatz 1 (zu S. 114). Die Topologie (Analysis situs) unterscheidet geometrische Linienkomplexe (Graphs nach CLIFFORD), die einen Raum einschließen, und offene Linienkomplexe oder „Bäume“.²⁾ Die ersten stellen in sich geschlossene Gebilde aus Linien und Flächen dar; in jedem Knotenpunkt treffen sich mindestens zwei Linien. Ein solcher Komplex enthält geschlossene „Kreise“ und „Zyklen“ von Linien.

Als Beispiele solcher zyklischen „Graphen“ können die geschlossenen Polygone gelten, die die einzelnen Flächen und „Kristallisationsfelder“ eines chemischen Gleichgewichtssystems abgrenzen. Zum selben Typus gehören auch graphische Darstellungen von ebenen und räumlichen Strukturformeln des Trimethylens, Benzols, Naphthalins und anderer cyclischen Verbindungen.

¹⁾ E. COHEN, J. H. VAN'T HOFF, sein Leben und Wirken. Leipzig 1912, S. 86.

²⁾ CAYLEY, *Phil. Mag.* 13 (1857), 172.

Für einen polyedrischen Komplex, der einen dreidimensionalen Raum einschließt, existiert eine Beziehung zwischen der Anzahl der Punkte (α_0), Linien (α_1) und Flächen (α_2), die durch die topologische Grundformel von EULER (1752) ausgedrückt wird:

$$\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 - 2 = 0.$$

Flächenkomplexe, die durch Randlinien begrenzt sind und keinen dreidimensionalen Raum einschließen, enthalten eine Anzahl von geometrischen Elementen, die durch die Gleichung von CAUCHY:

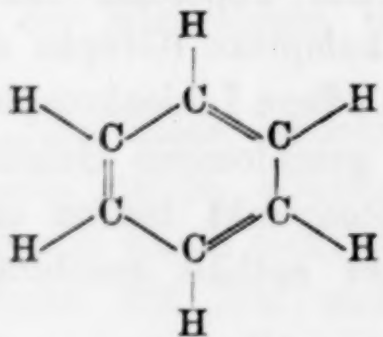
$$\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 - 1 = 0$$

bestimmt wird.¹⁾ Zu diesem Typus gehören die geschlossenen Randkomplexe in den Schmelzdiagrammen und den Isothermen der Salzgleichgewichte in ternären und quaternären Systemen (vgl. Fig. 2, S. 122). Hierher gehören auch die ebenen Strukturformeln des Trimethylens, Hexamethylens u. a. zyklischer Verbindungen mit einfacher Bindung. So beträgt z. B. die Anzahl der Atome (Punkte) im Trimethylen C_3H_6 $\alpha_0 = 9$, die Anzahl der Bindungen (Linien) $\alpha_1 = 9$, der Flächen (Zyklen) $\alpha_2 = 1$:

$$\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 - 1 = 0$$

$$9 - 9 + 1 - 1 = 10 - 10 = 0.$$

Tabelle 1.

Äthylen C_2H_4 . .	$\begin{array}{c} H-C=C-H \\ \quad \\ H \quad H \end{array}$	$\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 - 1 = 0$ $6 - 6 + 1 - 1 = 7 - 7 = 0$
Acetylen C_2H_2 . .	$H-C \equiv C-H$	$4 - 5 + 2 - 1 = 6 - 6 = 0$
Benzol C_6H_6 . . .		$12 - 15 + (3 + 1) - 1$ $= 16 - 16 = 0$
Kalk CaO . . .	$Ca=O$	$2 - 2 + 1 - 1 = 3 - 3 = 0$
Schwefeltrioxyd SO_3	$\begin{array}{c} O=S=O \\ \\ O \end{array}$	$4 - 6 + 3 - 1 = 7 - 7 = 0$
Schwefelsäure H_2SO_4	$\begin{array}{c} O=S < \begin{array}{l} O-H \\ O-H \end{array} \\ \\ O \end{array}$	$7 - 8 + 2 - 1 = 9 - 9 = 0$

¹⁾ A. L. CAUCHY, Recherches sur les polyèdres. J. de l'École polytechnique, Cah. (B1. 9), (1813), 77; Oeuvres complètes, 2. Serie, Bd. 1, S. 16.

Es ist bemerkenswert, daß dieser Ausdruck von CAUCHY auch auf chemische Verbindungen mit doppelter und dreifacher Bindung anwendbar ist, wenn man jede Doppelbindung als einen Zyklus aus zwei Linien, und jede dreifache Bindung als zwei Zyklen aus drei Linien auffaßt, die zwei Punkte miteinander verbinden. (Vgl. Beispiele in Tabelle 1.)

Wenn man aus einem geschlossenen Linienkomplex eine bestimmte Anzahl μ der Linien entfernt, so entsteht ein „Baum“ (tree nach CAYLEY); die Zyklen sind nunmehr offen, es erscheinen freie Endpunkte von Linienzügen. Um die Zahl μ zu bestimmen, kann man sich der Formel von LISTING¹⁾ bedienen:

$$\mu = \alpha_1 - \alpha_0 + 1.$$

Wenn $\mu = 0$ ist, so entsteht ein Baum, in welchem die Anzahl der Punkte und Linien durch die Gleichung

$$\alpha_1 - \alpha_0 + 1 = 0$$

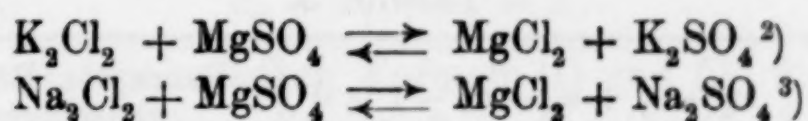
oder

$$\alpha_0 - \alpha_1 - 1 = 0, \quad \alpha_0 = \alpha_1 + 1$$

bestimmt wird, d. h. die Anzahl der Punkte ist um 1 größer, als die Anzahl der Linien.

Als typische „Bäume“ können in der Chemie die Kristallisationswege in den Schmelzdiagrammen und isothermischen Löslichkeitsflächen, sowie die Strukturformeln mit einer offenen Atomkette gelten.

Beispiele von isothermen Linienbäumen der Kristallisation sind in den wäßrigen Lösungen untersucht worden, deren Verhalten eine große Bedeutung für die Verdunstung des Meerwassers und der Salzsolen hat:



Die Anzahl von Atomen und Bindungen in den „Strukturbäumen“ von Stoffen mit vollständig offener Atomkette, d. h. Stoffen, die ausschließlich einfache Bindungen enthalten, entspricht der bereits angeführten LISTING'schen Beziehung

$$\alpha_0 - \alpha_1 - 1 = 0,$$

wie aus den Formeln der Tabelle 2 ersichtlich.

¹⁾ J. LISTING, Census der räumlichen Komplexe. *Abh. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-phys. Chem. Cl.* 10 (1862), 129.

²⁾ R. LOEWENHERZ, *Z. phys. Chem.* 13 (1894), 459. — J. H. VAN'T HOFF, Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen, Heft 1, S. 23 (1905).

³⁾ N. KURNAKOW, S. ŽEMCZUŽNY, *Nachr. Inst. Phys.-Chem. Anal. (russ.)* 1, 230; *Z. anorg. u. allg. Chem.* 140 (1924), 174.

Tabelle 2.

Wasser H_2O . .	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	$\alpha_0 - \alpha_1 - 1 = 0$ $3 - 2 - 1 = 3 - 3 = 0$
Äthan C_2H_6 . .	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$8 - 7 - 1 = 8 - 8 = 0$

Beim sukzessiven „Aufschließen“ der einzelnen Zyklen eines geschlossenen Komplexes entsteht eine Reihe von Zwischenformen, die gleichzeitig geschlossene Zyklen und offene Bäume enthalten. Eine solche Reihe entsteht bei allmählicher Hydrierung des Benzols, sowie bei der Hydratation des Schwefelsäureanhydrids und anderer Sauerstoffverbindungen.

Alle bis jetzt angeführten topologischen Formeln für die Linienkomplexe können als Spezialfälle eines allgemeinen Ausdrucks gelten, welcher von CAUCHY¹⁾ im Jahre 1811 abgeleitet wurde:

$$\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - 1 = 0,$$

wo α_0 , α_1 , α_2 und α_3 die Anzahl von Punkten, Linien, Flächen und dreidimensionalen räumlichen Zellen bedeutet. Diese Formel entspricht einem „Baum der Räume“ (Zellen), welcher aus α_3 Polyedern aufgebaut ist. Indem wir in diesem Ausdruck α_3 und α_2 gleich 1 und 0 setzen, erhalten wir folgende Tabelle 3. Diese Tabelle gibt uns die Beziehungen zwischen den „Bäumen“ verschiedener Dimensionen und geschlossenen Polyedern bzw. Polygonen.

Tabelle 3.

	$\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - 1 = 0$	Baum von Räumen (Zellen) vieltelliger Polyeder
$\alpha_3 = 0$	$\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 - 1 = 0$	Baum von Flächen (Feldern, Zyklen); vielflächiges Polygon
$\alpha_3 = 0$ $\alpha_2 = 0$	$\alpha_0 - \alpha_1 - 1 = 0$	Baum von Linien
$\alpha_3 = 1$	$\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 - 2 = 0$	Einzelliges Polyeder
$\alpha_3 = 0$ $\alpha_2 = 1$	$\alpha_0 - \alpha_1 = 0$	Einflächiges Polygon (Zyklus)

Alle diese geometrischen Komplexe finden Anwendung in der Chemie in Gestalt von Gleichgewichtsdiagrammen und Strukturformeln.

¹⁾ CAUCHY, Recherches sur les polyèdres. Oeuvres, 2. Serie, Bd. 1, S. 15.

So wird der Gang der Kristallisation bei der (isothermen) Verdunstung des Meerwassers, welches als ein Gleichgewichtssystem aus fünf Komponenten aufgefaßt werden kann, durch einen „Flächenbaum“ dargestellt. „Raumbäume“ treffen wir bei den Hydratations- und Entwässerungsprozessen von Salzen bei Temperaturveränderungen von ternären, quaternären und komplizierteren Systemen. Raumbäume sind auch für die stereochemischen Strukturformeln von Kohlenwasserstoffen u. a. Stoffen charakteristisch.

Die Formeln der Tabelle 3 können für räumliche Bäume, die durch α_n vielzellige Polyeder n -ter Dimensionen gebildet sind, folgendermaßen verallgemeinert werden:

$$\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 - \dots + (-1)^n \alpha_n - 1 = 0.^1) \quad (1)$$

Wenn wir in diesem Ausdruck $n = 1, 2$ und 3 setzen, so erhalten wir die in Tabelle 3 angeführten Ausdrücke. Wenn n eine gerade Zahl ist, so hat das Glied α^n ein positives, bei ungeradem n ein negatives Vorzeichen.

Bei $\alpha_n = 1$ erhält man den von POINCARÉ²⁾ angegebenen Ausdruck für das einzellige Polyeder n -ter Dimension mit einfacher Bindung, d. h. ein Polyeder, das durch stetige Umwandlung in eine Kugelfläche übergeht:

$$\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 - \dots + (-1)^{n-1} \alpha_{n-1} = 1 - (-1)^n = \text{const.} \quad (2)$$

Bei geradzahligem n ist $\text{const} = 0$, bei ungeradzahligem n ist $\text{const} = 2$. So erhält man mit $n = 3$ die schon oben angeführte bekannte Formel von EULER:

$$\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 = 2.$$

Die allgemeinen topologischen Formeln (1) und (2) für Bäume und einzellige Polyeder haben mit $n > 3$ in der physikalisch-chemischen Analyse für die Untersuchung von realen Systemen mit 5 und mehr Komponenten Bedeutung. Hierher gehören Salzgleichgewichte bei der Verdunstung von Meerwasser, metallische Legierungen, Silicat-schmelzen u. a. Systeme, deren Erforschung nicht nur vom Standpunkte der allgemeinen Chemie, Mineralogie und Petrographie von Bedeutung ist, sondern auch für die Technik und Industrie äußerste Wichtigkeit besitzt. Man darf sagen, daß in diesen Gebieten ein

¹⁾ P. H. SCHOUTE, Mehrdimensionale Geometrie, Teil II (1905), S. 62. Der Beweis der allgemeinen Formel (1) wurde von SCHLAEFLI (1850–1852) und STRINGHAM (1880) gegeben.

²⁾ H. POINCARÉ, *Compt. rend.* 117 (1893), 114.

systematischer Fortschritt ohne Anwendung der geometrischen Methode fast unmöglich ist.

Zusatz 2 (zu S. 214). Das Gesetz der paaren Atomzahlen wurde von LAURENT und GERHARDT in den vierziger Jahren des vorigen Jahrhunderts abgeleitet.¹⁾

Wir können es heute etwa folgendermaßen formulieren: „in einer chemischen Molekel ist die Zahl der Atome ungerader Valenz (H, N, Cl, Br, J, P, As usw.) stets eine gerade“. Daher müssen die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n} , C_nH_{2n-6} eine gerade Anzahl von Wasserstoffatomen, die Wasserstoff-Stickstoffverbindungen H_3N , $C_2H_5(NH_2)$, C_5H_5N eine geradzahlige Summe von H- und N-Atomen besitzen. Diese Schlußfolgerung, die heutzutage eine einfache Folge der Strukturformeln darstellt, war eine der ersten Gesetzmäßigkeiten, die LAURENT und GERHARDT ermöglichten Schlüsse auf die wahre Anzahl von Atome in der Molekel zu ziehen und Fehler in den empirischen Formeln von chemischen Verbindungen aufzudecken. Für eine rein-empirische Wissenschaft, wie die Chemie damals war, mußten solche theoretische Korrekturen an Versuchsergebnissen als ungeheuerer Anmaßung erscheinen. Es ist bekannt, wieviel Unannehmlichkeiten die beiden Pioniere deswegen erleiden mußten.

Viel später wurde die analoge topologische Regel bei der Erforschung der Eigenschaften von Linienkomplexen gefunden. LIPPICH (1874) und DURÉGE (1882) leiteten diese Regel nebenbei ab, indem sie die RIEMANN'sche Theorie der Funktionen einer komplexen Variablen entwickelten. Auf analoge Gesetzmäßigkeiten wird man auch bei der Untersuchung der Anzahl von Ecken und Kanten eines Polyeders geführt.²⁾

Wenn man berücksichtigt, daß aus einem Endpunkt eines Linienkomplexes (graph) eine Linie ausgeht, und in doppelten, dreifachen, vierfachen usw. Knotenpunkten je 2, 3, 4 usw. Linien sich treffen, so kann man die Knotenpunkte steigender Wertigkeit mit α_0^I , α_0^{II} , α_0^{III} , α_0^{IV} usw. bezeichnen. Da jede Linie zwei Punkte

¹⁾ A. LAURENT, *Rev. scient.* 14 (1843), 314; *Ann. chim. phys.* (3) 18 (1846), 266; „Méthode de chimie“, Paris 1854, S. 57, 77. — CH. GERHARDT, *Ann. chim. phys.* (3) 7, (1843), 129. — E. GRIMAUX u. CH. GERHARDT, „CHARLES GERHARDT, sa vie, son oeuvre, sa correspondance“, Paris (1900), S. 345, 355. — D. I. MENDELEJEV, „Grundlagen der Chemie“, 8. russ. Auflage (1906), S. 144, 147.

²⁾ M. BRÜCKNER, „Vielecke u. Vielfläche“, Leipzig 1900, S. 79; P. H. SCHOOTE, „Mehrdimensionale Geometrie“, II. Teil, Leipzig 1905, S. 55.

verbindet, so erhält man für die Anzahl der Linien und Punkte eines Komplexes:

$$\text{oder} \quad 2\alpha_1 = \alpha_0^I + 2\alpha_0^{II} + 3\alpha_0^{III} + 4\alpha_0^{IV} + \dots$$

$$2\alpha_1 = (\alpha_0^I + \alpha_0^{III} + \alpha_0^V + \dots) + 2(\alpha_0^{II} + \alpha_0^{IV} + 2\alpha_0^{VI} + \dots).$$

Daraus folgt, daß in jedem Linienkomplex die Summe der ungeraden Knotenpunkte (d. h. von Endpunkten, sowie dreifachen, fünffachen usw. Knotenpunkten) stets durch eine gerade Zahl ausgedrückt werden muß.

Bemerkenswert ist, daß die Molekeln mit einer ungeraden Zahl von H- und N-Atomen, also Stoffe, die dem Gesetz der geraden Atomzahlen nicht gehorchen, viele charakteristische Eigenschaften, wie z. B. außerordentliche Reaktionsfähigkeit besitzen. In solchen Stoffen, wie NO, NO₂, dem Triphenylmethyl C(C₆H₅)₃ von GOMBERG, dem Pentaphenyläthyl C₂(C₆H₅)₅ von SCHLENCK und ihren Derivaten muß man das Vorhandensein von Atomgruppen (Radikalen) mit freien Valenzen, oder eine veränderliche Valenz des N- und C-Atoms annehmen.¹⁾

Für analoge topologische Komplexe ist man gezwungen, Cyclen anzunehmen, die aus einer einzigen in sich selbst zurückkehrenden Linie bestehen. Solche Cyclen gehorchen der Formel von CAUCHY in der für Flächenbäume gültigen Form:

$$\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 - 1 = 0$$

mit

$$\alpha_0 = \alpha_1 = \alpha_2 = 1.$$

Zusatz 3 (zu S. 114). Der Einfluß der Ideen von MONGE und LAPLACE auf die Entwicklung der Vorstellungen BERTHOLLETS über die chemischen Gleichgewichte wurde von mir in der Rede „Die Stetigkeit der chemischen Umwandlungen der Materie“ behandelt, die in der Jahresversammlung der Akademie der Wissenschaften am 29. September 1922 gehalten wurde (vgl. N. S. KURNAKOW, „Einführung in die physikalisch-chemische Analyse“, Leningrad 1925, S. 26).

¹⁾ Vgl. P. WALDEN, „Chemie der freien Radikale“, Leipzig 1924, S. 47, 72.

Leningrad, Chemisches Laboratorium des Berginstituts.

Bei der Redaktion eingegangen im November 1927.

Die Herstellung schutzkolloidfreier, gleichteiliger Silberhydrosole. II.

Von J. VOIGT und J. HEUMANN.

Nachdem wir gezeigt haben, daß es bei möglichst weitgetriebener Reinheit aller Materialien gelingt, praktisch gleichteilige Silberhydrosole zu gewinnen¹⁾, mögen zunächst die bewährt gefundenen Mengenverhältnisse kurz zusammengestellt folgen. Dazu sei bemerkt, daß der Einfachheit halber weiterhin die Silberoxydlösungen einfach mit ihrem Ag-Gehalt angegeben werden sollen, also statt einer Silberoxydlösung mit 0,001% Silbergehalt einfach 0,001% Ag₂O-Lösung geschrieben wird. Will man mit Silberkeimen arbeiten, so wähle man folgende Mengen:

0,001% Ag ₂ O cm ³	0,18 n-Na ₂ CO ₃ cm ³	Ag _p cm ³	cm ³ Reduktionsmittel in %	
50	0,4	40	4	0,0055 Hydrazinsulfatlösung
50	0,4	40	5	0,06 Hydrazinhydratlösung
50	—	40	5	0,06
50	0,2	20	5	2,0 Formollsg. "Zimmert.
50	0,02	20	0,5	2,0 Formollösung heiß
50	2,0	20	0,2	0,1 Wasserstoffsuperoxyd

Will man dagegen mit Goldkeimen arbeiten, so empfehlen sich folgende Mengenverhältnisse:

0,001% Ag ₂ O cm ³	0,18 n-Na ₂ CO ₃ cm ³	Au _p cm ³	cm ³ Reduktionsmittel in %	
50	0,05	0,5	8	0,0055 Hydrazinsulfatlösung
50	—	0,5	10	0,06 Hydrazinhydratlösung
50	0,2	0,5	0,5	2,0 Formollsg. Zimmert.
50	0,3	0,5	0,5	0,1 Wasserstoffsuperoxyd

Bei der Untersuchung im Ultramikroskop erweisen sich die mit Hydrazinsulfat und -hydrat dargestellten Silberhydrosole insofern als die besten, als sie tatsächlich fast ausschließlich blaue Teilchen enthalten und sich zunächst auch nicht verändern, auch das mit Formol in Gegenwart von Goldkeimen bereitete Sol ist einwandfrei, während das mit Silberkeimen dargestellte schon eine größere Anzahl andersfarbiger Submikronen enthält. Die mit Wasserstoff-

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 164 (1927), 4.

superoxyd dargestellten Silbersole weisen jedoch grüne, gelbe und rotgelbe Submikronen in größerer Menge auf.

Gelingt es nun, sehr feine und praktisch gleichteilige Silberhydrosole darzustellen, so war es von Interesse zu untersuchen, ob ihre Submikronen gleichmäßig weiterwachsen, wenn diese Sole als Keimlösung erneut silberhaltigen Reduktionsgemischen zugesetzt werden. Zur Entscheidung hierüber wurde aus einer Reihe von Versuchen immer aus einer Serie ein Sol ausgewählt und für die nächste als Keimlösung benutzt. Als Reduktionsmittel diente stets die 0,0055 %ige Hydrazinsulfatlösung, nur die erste Keimlösung A wurde in der bekannten Weise mittels ätherischer Phosphorlösung dargestellt; (25 cm^3 0,001 % Ag_2O + 1 cm^3 der auf $\frac{1}{20}$ verdünnten ätherischen Phosphorlösung); es enthielt ausschließlich hellblaue Submikronen an der Grenze der Sichtbarkeit, ein Befund, der unseren Wünschen entsprach, die Versuchsreihe nicht mit einem amikroskopischen Keimsol zu beginnen. Die nächste Serie (B) wurde folgendermaßen angesetzt:

0,001% Ag_2O cm^3	0,18 n- Na_2CO_3 cm^3	Keimlsg. A cm^3	Hydr.-sulf. cm^3	Sol	Teilchen
25	0,2	5,0	2,0	klar	blau
25	0,2	1,0	2,0	} zunehmend trüber	bunt
25	0,2	0,5	2,0		bunt
25	0,2	0,1	2,0		bunt

Wir sehen also, daß die Neigung zu irregulärem Wachstum — als dessen Zeichen wir einstweilen das Auftreten von andersfarbigen als blauen bzw. blaugrünen Submikronen ansehen müssen, — bei den Silbersubmikronen sehr groß ist. Dieser Umstand veranlaßte uns, in unseren weiteren Versuchen dieser Art insofern eine Änderung eintreten zu lassen, als wir unsere Aufmerksamkeit nunmehr der Teilchenzahl zuwandten, da wir das weitere Auftreten von bunten Teilchen in großer Zahl nach einigen orientierenden Versuchen bei dieser Anordnung nicht mehr bezweifeln konnten. Zur Vereinfachung der Beobachtung wurden jetzt nur zwei Proben für eine Serie angesetzt, bei denen sich die Keimmengen verhielten wie 10 zu 1. Bestand also beim Weiterwachsen größerer Submikronen als Keime noch ein Zusammenhang zwischen der Menge der Keime und der Teilchenzahl, so mußte er bei diesen Mengenverhältnissen klar zutage treten. Für die Fortsetzung unserer Versuche wählten wir das Sol B II mit einer Teilchenzahl von $153,7 \cdot 10^6$ in mm^3 , die folgende Tabelle enthält in kürzester Form die Versuchsanordnung,

wobei die Keimmenge und die Art der Keimlösung bezeichnet werden, wie 1,0 cm³ B II.

	0,001% Ag ₂ O 25 cm ³	+ Na ₂ CO ₃ 0,2 cm ³	+ Keime 1,0 cm ³	B II +	Hydrazinsulf. 2,0 cm ³	Teilchenzahl
C I						294,0 · 10 ⁶
C II	"	"	0,1		"	252,7 · 10 ⁶
D I	"	"	1,0	C I	"	149,4 · 10 ⁶
D II	"	"	0,1	"	"	231,3 · 10 ⁶
E I	"	"	1,0	D I	"	213,5 · 10 ⁶
E II	"	"	0,1	"	"	195,7 · 10 ⁶

Ein gesetzmäßiges Verhalten zwischen Teilchenzahl und Keimmenge war in diesen Versuchen nicht erkennbar, im Gegenteil waren die Unterschiede in der Zahl der Submikronen so gering, daß man beinahe gezwungen war, überhaupt jeden Einfluß der gröberen Keime auf Teilchenzahl, d. h. also auf den Dispersitätsgrad des Silbersols in Abrede zu stellen. Nach dem Erkennen der Tatsache, daß Silberkeime, die an der Grenze der Sichtbarkeit stehen, bereits eine starke Neigung zu irregulärem Wachstum haben, war diese Erfahrung eine neue Enttäuschung. Weshalb boten sich dem Studium des kolloiden Silbers immer neue Schwierigkeiten? War das Fehlen irgendeiner Beziehung zwischen Keimmenge und Submikronenzahl tatsächlich auf irgendeine Eigenschaft des Silbers an sich zurückzuführen? Eine mehr zufällige Beobachtung bei Versuchen, Silbernitratlösung als Ausgangsmaterial für die Solderstellung zu benutzen, half uns zum Erkennen des Sachverhalts. In drei Gläsern war je eine AgNO₃-Lösung von 0,001, 0,005 und 0,01% Ag-Gehalt mit der üblichen Menge der 0,18n-Natriumcarbonatlösung versetzt worden. Bevor das Reduktionsmittel zugefügt wurde, beobachteten wir eigenartige Veränderungen an der bisher farblosen Flüssigkeit, die uns veranlaßte, zunächst alle drei Proben im Ultramikroskop zu untersuchen (vgl. Tabelle!). (Durch nachträgliches Zufügen von ätherischer Phosphorlösung wurden danach alle drei Proben ausreduziert und man erhielt ein schönes, fast klares gelbes Hydrosol.)

cm ³	cm ³ AgNO ₃ % Lsg.	cm ³ 0,18n- Na ₂ CO ₃ -Lsg.	Makroskopisches und ultramikroskopisches Aussehen der Mischung	
25	0,001	1,0	wasserhell	einzelne träge gelbe Teilchen
25	0,005	1,0	blaßrosa	deutlicher Amikronenkegel
25	0,01	1,0	rosaviolett	deutliche Submikronen

Der Zusatz von Natriumcarbonatlösung scheint also zu einer Art von Pseudokeimbildung den Anstoß zu geben. Ohne zunächst

weitere Einzelheiten zu kennen, wird man wohl nicht fehlgehen, wenn man hierin die Erklärung für die oben geschilderte Unabhängigkeit der Teilchenzahl von der Keimmenge sieht; zugleich wird aber das Interesse auf die Frage gelenkt, ob etwa durch Zusetzen verschiedener Mengen von der 0,18n- Na_2CO_3 -Lösung eine Wirkung erzielt werden könne, wie wir sie beim kolloiden Gold durch verschiedene Mengen der Keimlösung Au_p erreichen. Die folgenden Versuche sind der Lösung dieser Frage gewidmet.

	$0,001\% \text{Ag}_2\text{O}$ cm^3	$+ 0,18\text{n-Na}_2\text{CO}_3$ cm^3	$+ \text{Hydraz.-sulf.}$ cm^3	Farbe des Sols	Teilchen- zahl
I.	25	0,25	2,0	{ Klar, goldgelb, sehr feine blaue Submikronen }	$80,0 \cdot 10^6$
II.	25	0,15	2,0	{ Leichtgetr. gelblich rot, gelbl. grüne Submikronen }	$49,0 \cdot 10^6$
III.	25	0,1	2,0	{ Leichtgetr. hochrot, rot- gelbe u. grüne Subm. }	$38,5 \cdot 10^6$
IV.	25	0,05	2,0	{ Trüb, schmutziggrün, träge, gelbe Submikronen }	$17,5 \cdot 10^6$

Diese Resultate waren beliebig reproduzierbar und bewiesen, daß die Menge des Natriumcarbonats, das bei der Reduktion von Ag_2O -Lösung durch Hydrazinsulfat gegenwärtig ist, die Feinheit des Sols in dem Maße beeinflusst, daß man durch Abstufen derselben Ag-Hydrosole von ganz bestimmten Eigenschaften erzielen kann. Die Bedeutung des Alkalizusatzes für den Charakter der Silbersole soll später untersucht werden, hier möge zunächst nur darauf hingewiesen werden, daß ein Verfahren, wie das oben beschriebene auch einen praktischen Wert haben kann. Es läßt sich nicht umgehen, daß man mit Ag_p -Keimen eine nicht unerhebliche Menge Phosphor in das Reduktionsgemenge bringt (bei Au ist sie zweifellos weit geringer, aber vielleicht doch noch wirksam); hier fehlt jede Spur davon und das kann für bestimmte Zwecke erwünscht sein.

Daß diese Wirkung des Natriumcarbonats ihrerseits die Bedeutung von zugefügten Keimen ganz erheblich abzuschwächen vermag, leuchtet ein. Man wird sich also nach einer Darstellungsmethode umsehen müssen, die es gestattet, ohne Natriumcarbonatlösung zu arbeiten, wenn man nach Silberhydrosolen von bestimmter Teilchengröße strebt. Wir hatten schon im I. Teile dieses Berichts mitgeteilt, daß nach unseren Beobachtungen die Reduktion mittels einer Hydrazinhydratlösung von 0,06% auch ohne Verwendung von Alkalien in Gegenwart von Keimen sich glatt vollzieht; es lag also

nahe, auf dieses Verfahren zurückzugreifen. Wir geben zur Übersicht eine tabellarische Zusammenstellung von zwei parallelen Versuchsreihen in folgender Anordnung.

I. 25 cm³ 0,001 %ige Ag₂O-Lsg. + x cm³ Keimlösung + 5 cm³ 0,06 % Hydrazinhydratlösung.

cm ³ Au _p	Sol	Teilchenfarbe	Teilchenzahl
5,0	D. S. orangegelb A. S. klar	hellblau Amikronen	Amikronen
1,0	hellcitronengelb klar	hellblau Amikronen	Amikronen
0,1	hellcitronengelb klar	grünblau a. d. Grenze d. Sichtb.	154,8 · 10 ⁶
0,04	tiefgelb leicht getrübt	grün	115,3 · 10 ⁶
0,02	über rötlichgelb zu gelblichgrün trübe	grün und rotgelb	51,3 · 10 ⁶

II. 25 cm³ Ag₂O-Lsg. + 0,05 cm³ Na₂CO₃-Lsg. + x cm³ Keimlösung + 5 cm³ 0,0055 % Hydrazinsulfatlösung.

cm ³ Au _p	Sol	Teilchenfarbe	Teilchenzahl
0,0	D. S. — A. S.	—	—
1,0	hell citronengelb klar	hellblau Amikronen	Amikronen
0,04	tiefgelb leicht getrübt	meist grün doch reichlich bunt	87,2 · 10 ⁶
0,02	tiefgelb leicht getrübt	bunt	71,2 · 10 ⁶
0,01	ebenso	ebenso	52,7 · 10 ⁶

Diese Parallelversuche zeigen recht deutlich den Unterschied im Ablauf des Reduktionsprozesses: bei I. ist jetzt endlich das Ziel erreicht, durch Abstufen der Keimmenge eine Reihe von annähernd gleichteiligen Silberhydrosolen zu erzielen, deren Submikronen die gleiche — durch normales Wachstum entstandene — Form haben, sich aber je nach der Keimmenge durch die Größe der Teilchen unterscheiden. Bei II. fehlt sowohl eine entsprechende Abstufung der Teilchenzahl, wie auch eine Gleichförmigkeit der Submikronen.

Daß für uns somit die Reduktion mittels Hydrazinhydrat ohne Anwendung von Alkalien die zweckmäßigste Methode werden mußte,

wird nicht verwundern, und wir wiederholten demgemäß die bisher unbefriedigend verlaufenen Versuche. Die folgende Zusammenstellung zeigt das Wachstum von Silberkeimen verschiedener Größe bei der Reduktion mit Hydrazinhydrat bei einer Versuchsanordnung: 25 cm^3 0,001%ige $\text{Ag}_2\text{O} + x \text{ cm}^3$ Keime + 5 cm^3 0,06% Hydrazinhydratlösung.

cm^3 Keime	Farbe des Sols	Ag-Ionen	Farbe d. Teilchen	Zahl
B. Reduktion mit Ag_p als Keimflüssigkeit				
B I 20,0 Ag_p	D. S. goldgelb A. S. klar	0	blau	Amikronen
II 5,0	goldgelb klar	0	blau	Amikronen
III 1,0	goldgelb leicht getrübt	Spur	vorwiegend blau	$75,4 \cdot 10^6$
IV 0,4	gelb trüber	Spur	kleine blau größere grün	$45,6 \cdot 10^6$
V 0,1	gelb trübe	Spur	kleine blau größere grün	$39,9 \cdot 10^6$
VI 0,05	weingelb trübe	etwas mehr	meist blau, auch bunte	$32,5 \cdot 10^6$
VII 0	weingelb trübe	ebenso	helle grobe Teilchen	$14,2 \cdot 10^6$
C. Reduktion mit Ag_{BI} als Keimflüssigkeit				
C I 20,0 Ag_{BI}	gelb klar	Spur	blau	Amikronen
II 5,0	goldgelb klar	Spur	blau, an der Grenze der Sichtbarkeit	$112,8 \cdot 10^6$
III 1,0	rötlich goldgelb trüber	etwas mehr	blau und grün versch. Größe	$79,7 \cdot 10^6$
IV 0,5	weingrüngelb trüber	ebenso	bunt, viel blaue	$49,8 \cdot 10^6$
V 0,1	weingelb trübe	Spur	hellgelb grob	$15,7 \cdot 10^6$
D. Reduktion mit Ag_{CI} als Keimflüssigkeit				
D I 20,0 Ag_{CI}	gelb fast klar	Spur	blau, an der Grenze der Sichtbarkeit	$161,9 \cdot 10^6$
II 5,0	rötlich goldgelb leicht getrübt	etwas mehr	blaue, sehr klein, grüne, versch. groß	$55,5 \cdot 10^6$
III 1,0	weingelb trüber	Spur	bunt	$27,7 \cdot 10^6$
E. Reduktion mit Ag_{DI} oder Ag_{DII} als Keimflüssigkeit				
E I 5,0 Ag_{DI}	grüngelb leicht getrübt	Spur	bunt	$25,6 \cdot 10^6$
II 5,0 Ag_{DII}	weingelb trübe	etwas mehr	bunt	$27,7 \cdot 10^6$

Wachstum von verschieden großen Keimen in 0,001% Ag_2O -Lsg. der Reduktion mittels Hydr.sulf. 0,0055% + Na_2CO_3 0,18-n. in der Anordnung:

25 cm³ 0,001 %ige Ag₂O-Lsg. + 0,05 Na₂CO₃ + x cm³ Ag-Keimlösung +
2 cm³ Hydrazinsulf. 0,0055 %.

A. Bereiten der Ag_p-Lsg. wie üblich.

cm ³ Keime	Farbe des Sols	Teilchenfarbe	Zahl	Ag-Ionen- gehalt %
-----------------------	----------------	---------------	------	-----------------------

B. Reduktion wie oben mit Ag_p als Keimflüssigkeit.

B I 20 cm ³ Ag _p	D. S. hellgelb A. S. klar	blau, wenig Amikronenkegel	—	Spur
II 10	D. S. hellgelb A. S. klar	blau wenig Amikronenkegel	—	Spur
III 5	gelb klar	blau, wenig Amikronenkegel	—	0,000117
IV 1	gelb klar	einzelne bunte Amikronenkegel	—	
V 0,5	rötlichgelb etwas trübe	kleine, meist blaue an der Grenze der Sichtbarkeit	—	0,00035
VI 0,3	rötlichgelb etwas trübe	vorwiegend grün	112,8 · 10 ⁶	
VII 0,2	schmutz. bräunl. grün, sehr trübe	bunt	83,4 · 10 ⁶	
VIII —	schmutz. bräunl. grün, sehr trübe	bunt		

C. Reduktion mit Ag_{BI} als Keimflüssigkeit.

C I 15 cm ³ Ag _{BI}	gelbbraun klar	vorwiegend grün	51,6 · 10 ⁶	0
II 10	rötlichbraun fast klar	vorwiegend grün	34,7 · 10 ⁶	Spur
III 5	bräunlichgrün leicht getrübt	bunt	28,9 · 10 ⁶	0,00017
IV 1	schmutziggrün ganz trübe	bunt	14,2 · 10 ⁶	

C_I mit Ag_{BIII}.

I 15 Ag _{BIII}	schmutz. bräunl. trübe	bunt	30,2 · 10 ⁶	
II 5	bräunlichgrau ganz trübe	bunt	23,1 · 10 ⁶	

D. Reduktion mit Ag_{CI} als Keimflüssigkeit.

I 15 Ag _{CI}	grünlich leicht trübe	bunt	24,9 · 10 ⁶	Spur
II 5	bräunlichgrau ganz trübe	bunt grob	17,7 · 10 ⁶	Spur

Die bei der ersten Versuchsanordnung erhaltenen Resultate (S. 145) zeigen gegenüber den bei der Reduktion mit Hydrazinsulfat + Natriumcarbonat einen erheblichen Fortschritt, denn es gelingt auch auf diese Weise eine ganze Reihe von Silberhydrosolen darzustellen, welche ausschließlich bzw. vorwiegend blaue oder grüne Submikronen enthalten, von denen wir nach den zurzeit berechtigt erscheinenden

Anschaungen also annehmen dürfen, daß sie durch reguläres Wachstum entstanden sind. Das Verhältnis zwischen Keimmenge und Teilchenzahl erscheint in der ersten Reihe, die mit Ag_p hergestellt ist, allerdings nicht ganz befriedigend. Dabei müssen wir uns aber erinnern, daß Ag_p ein Erhitzen nicht verträgt und mit der Ag_p -Keimlösung eine nicht unbeträchtliche Menge ätherischer Phosphorlösung in das Reduktionsgemenge hereingebracht wird. In der Reihe B tritt eine Abhängigkeit zwischen Keimmenge und Teilchenzahl schon klarer zutage, wenn man berücksichtigt, daß bei B II die Submikronen an der Grenze der Sichtbarkeit waren und deshalb der Betrag der gezählten hinter der tatsächlich vorhandenen Teilchenzahl zurückbleiben mußte. Auch die Reihe C darf als einigermaßen befriedigend bezeichnet werden.

Es war nicht nur theoretisch interessant festzustellen, ob das Wachstum von Keimen auch in einer konzentrierteren Silberoxydlösung bei der Reduktion mit Hydrazinhydrat regulär verläuft, sondern die Darstellung von Silbersolen mit einem höheren Ag-Gehalt erscheint auch für manche Zwecke, z. B. biologische Versuche wünschenswert. Wir haben deshalb sowohl mit Au_p - wie auch mit Ag_p -Keimen Versuche angestellt, bei denen wir die kaltgesättigte, ultrafiltrierte Silberoxydlösung mit einem Ag-Gehalt von 0,005 % benutzten. Als Reduktionsmittel verwendeten wir neben dem Hydrazinhydrat auch das Hydrazinsulfat mit Natriumcarbonat. Da ein Vergleich der beiden Versuchsreihen nicht ohne Interesse ist, sind sie in der folgenden Tabelle nebeneinander gestellt.

Die Reduktion mit Hydrazinhydrat und Goldkeimen (A) ergibt auch hier Hydrosole, die durch reguläres Wachstum entstandene Submikronen von blauer und grüner Farbe enthalten; die Teilchenzahl ist hier etwa der Menge der zugesetzten Keime entsprechend abgestuft (bei A II waren ebenso wie bei B I und II nicht alle Teilchen zählbar). Wir dürfen also annehmen, daß wir auch aus kaltgesättigter Silberoxydlösung reguläre Silbersubmikronen von bestimmter Größe erhalten erhaben. Es ist damit gelungen, das kolloide Silber in gleicher Weise für exakte Untersuchungen brauchbar herzustellen, wie dies bei dem kolloiden Gold schon seit geraumer Zeit möglich war. Die mit Silberkeimen und Hydrazinhydrat dargestellten Sole B I—III befriedigten wiederum nicht vollständig.

25 cm³ 0,005% ige Ag₂O-Lösung + x cm³ Keime + 5 cm³ 25 cm³ 0,005% iger Ag₂O-Lösung + 0,05 cm³ 0,18 Na₂CO₃ + x cm³ Keime + 4 cm³ Hydrazinsulfat.

cm ³ Keime	Farbe des Sols	Teilchenfarbe	Teilchenzahl	cm ³ Keime	Farbe des Sols	Teilchenfarbe	Teilchenzahl
A I 5,0 Aup	D. S. goldgelb A. S. klar	blau	Amikronen	A a I 5,0 Aup	dunkelgoldgelb später trübe	weiß	Amikronen
II 2,5	ebenso	ebenso	ebenso	II 2,5	ebenso	ebenso	ebenso
III 1,0	braungelb leicht getrübt	blau und grün sehr klein	204,3 · 10 ⁻⁶	III 1,0	ebenso weniger trübe	ebenso	ebenso
IV 0,4	braungelb trübe	vorwiegend blau und grün	172,9 · 10 ⁻⁶	IV 0,4	gelb klar	blau an der Grenze der Sichtbarkeit	
V 0,1	graubraun sehr trübe	verwaschen blau helleuchtend	55,6 · 10 ⁻⁶	V 0,1	dunkelgelb stärker getrübt	blaugrün	151,2 · 10 ⁻⁶
VI 0,0	ebenso	helleuchtend grob	12,1 · 10 ⁻⁶	VI 0,04	grau sehr trübe	bunt	56,9 · 10 ⁻⁶
				VII 0,0	grau ganz trübe	helleuchtend grob	13,5 · 10 ⁻⁶
BI 20,0 Agp	rotgelb leicht getrübt	blau sehr klein	229,2 · 10 ⁻⁶	Bb I 20,0 Agp	dunkelgoldgelb klar	grün	173,0 · 10 ⁻⁶
II 5,0	gelb trübe	ebenso	239,2 · 10 ⁻⁶	II 5,0	ebenso leicht getrübt	grün	85,4 · 10 ⁻⁶
III 1,0	graubraun sehr trübe	grün wenig rotgelb	95,4 · 10 ⁻⁶	III 1,0	gelb trübe	grünblau	56,9 · 10 ⁻⁶

Daß beim Reduzieren mit Hydrazinsulfat in Gegenwart von Natriumcarbonat die Pseudokeimbildung sich wieder störend bemerklich machen würde, war nach den bisher gemachten Erfahrungen zu erwarten. Darüber hinaus waren bei dem Arbeiten mit der konzentrierten Silberoxydlösung Besonderheiten zu beobachten, die der Erwähnung wert erscheinen. Die Hydrosole I—III der Reihe A a zeigten keinen blauen, sondern einen weißen Amikronenkegel, ferner trübten sich die ursprünglich klaren Sole innerhalb einer Viertelstunde etwa der Menge der zugesetzten Au_p -Keime entsprechend, das Sol A a IV blieb unverändert klar und enthielt nur blaue Submikronen an der Grenze der Sichtbarkeit. Nach 24 Stunden hatten die ersten 3 Sole einen Niederschlag von satterer Farbe abgesetzt. Dieser eigentümliche Nebenfund forderte eine Klarstellung durch Kontrollversuche, die der Sicherheit halber mit frisch destilliertem Zinnkühlerwasser angesetzt wurden. Die erste Reihe (A) zeigt, daß die angewandte Menge Hydrazinsulfat nicht genügt zur Reduktion der kaltgesättigten Silberoxydlösung und daß Ag-Ionen in allen 3 Proben nachzuweisen waren. Arbeitete man aber mit größeren Mengen (10 cm) Hydrazinsulfat, so erhielt man ausreduzierte Sole und keinen Bodensatz. Man wird wohl nicht irre gehen, wenn man sich den Niederschlag durch die im

Versuchsanordnung:

A: 25 cm³ 0,005%ige Ag_2O -Lösung + 0,05 cm³ 0,18 n- Na_2CO_3 -Lösung + x cm³ Au_p -Keimlösung + 4 cm³ 0,0055%ige Hydrazinsulfatlösung.

B: 25 cm³ 0,005%ige Ag_2O -Lösung + 0,05 cm³ 0,18 n- Na_2CO_3 -Lösung + x cm³ An_p -Keimlösung + 10 cm³ 0,0055%ige Hydrazinsulfatlösung.

cm ³ Au_p	Farbe des Sols	Teilchenfarbe	Teilchenzahl	Aussehen des Sols		Ag-Ionen-gehalt
				nach 15'	nach 24 Stdn.	
A I 5,0	klar, gelb	blaugrün + weißer Amikronenkegel		trübe, gelb	roter Niederschlag	deutlich
II 2,5	klar, gelb	weißer Amikronenkegel	nur Amikronen	etwas weniger trübe, gelb	gering. roter Niederschlag	stark
III 1,0	klar, gelb	nur weißer Amikronenkegel	ebenso	geringe Trübung	Spur roten Niederschl.	gering
B I 5,0	klar goldgelb	hellblauer Amikronenkegel	ebenso	klar	kein Niederschlag	Spur
II 2,5	klar goldgelb	ebenso	ebenso	ebenso	ebenso	0

Au_p von der Darstellung her vorhandenen Cl-Ionen auf Ag-Ionen entstanden denkt. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die beiden Reihen der Kontrollversuche.

Zusammenfassung.

Die für die Darstellung von gleichteiligen Silberhydrosolen besten Mengenverhältnisse werden zusammengestellt für das Arbeiten mit 0,001%iger Silberoxydlösung.

Die Darstellung von gleichteiligen Silbersolen mit bestimmter Teilchengröße aus 0,001%iger und 0,005%iger Ag₂O-Lösung gelingt nur mit Goldkeimen (Au_p) durch Reduktion mit Hydrazinhydratlösung ohne Verwendung von Alkali.

Der Alkalizusatz zu dem Reduktionsgemisch gibt Anstoß zu einer Pseudokeimbildung, welche die Wirkung zugesetzter Keimengen Au_p wie Ag_p illusorisch macht.

Diese Wirkung des Alkalis (Na₂CO₃) ist so intensiv, daß sie die Darstellung von wohl charakterisierten Silberhydrosolen ohne Hinzufügen von Au_p- oder Ag_p-Keimen gestattet.

Auch die Verwendung von Silbersubmikronen als Keime ermöglicht die Darstellung von Silbersolen mit bestimmter Teilchengröße und gleichmäßiger Farbe (also wohl auch Form). Die Reduktion mittels Hydrazinhydrat ohne Alkalizusatz ist dafür Bedingung.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. November 1927.

Zur Passivitätsgrenze in Mischkristallreihen.

VON G. TAMMANN.

Wenn ein passivierbares Metall mit einem nicht passivierbaren eine Mischkristallreihe bildet, so wird sich die Fähigkeit der Passivierung bis zu einem gewissen Gehalt des passivierbaren Metalls in der Mischkristallreihe erstrecken. Bis zu welchem Gehalt, kann nicht vorausgesagt werden, da es sich hier um die Bildung von Oberflächenschichten handelt (Oxydschichten oder Belegungen mit Sauerstoff), deren Bildung und Beständigkeit in keinen direkten Zusammenhang mit dem inneren Aufbau der Mischkristalle zu bringen sind.

Das Chrom unterscheidet sich von anderen passivierbaren Metallen dadurch, daß es an der Luft und nach kathodischer Behandlung mit Wasserstoff, wobei auch das Cr aktiv wird, von selbst in allen verdünnten Elektrolyten, ausgenommen Salzsäure, schnell in den passiven Zustand übergeht.

Wenn bei der Selbstpassivierung des Chroms, die Atome seiner Oberfläche Sauerstoffmoleküle binden, ohne hierbei selbst aus dem Gitterverbande zu scheiden, so ergeben sich für diese Bindung folgende Möglichkeiten: Ein Sauerstoffmolekül verankert sich mit zwei Valenzen an dasselbe Atom oder an zwei verschiedene Atome.

Für die Übertragung der Passivität von den sich spontan passivierenden Atomen auf die Atome, welche passivierbar aber nicht spontan passivierbar sind, ergibt sich bei der zweiten Art der Bindung der Sauerstoffmoleküle die Möglichkeit der Übertragung der Selbstpassivierung von einem Atom, dem diese Eigenschaft zukommt, auf ein benachbartes, dem sie fehlt. Das Sauerstoffmolekül kann in diesem Fall sich mit einer Valenz an ein sich von selbst passivierendes Metallatom verankern und mit der anderen an ein Atom der anderen Art.

Bei der regellosen Verteilung von Cr- und Fe-Atomen im körperzentrierten Gitter könnte bei dieser Annahme die Passivitätsgrenze nur bei einem hohen, nicht im voraus zu bestimmenden Cr-Gehalt liegen, da an den Stellen, an denen sich Fe-Atome

häufen, die Selbstpassivierung nicht eintreten könnte, ohne daß zuvor merkliche Fe-Mengen in Lösung gegangen sind, bis unter ihnen Cr-Atome an die Oberfläche kommen.

Bei der normalen Verteilung der beiden Atomarten sind die verschiedenen Kristallebenen in verschiedener Weise mit beiden Atomarten besetzt, dementsprechend müßte bei der Annahme, daß ein sich von selbst passivierendes Cr-Atom nur ein benachbartes Fe-Atom passivieren kann, die Passivierungsfähigkeit auf verschiedenen Kristallebenen verschieden sein.

Die Annahme, daß ein sich von selbst passivierendes Cr-Atom die Passivierung einer beliebigen Zahl von Fe-Atomen bewirken kann, indem vom ersten passivierten Fe-Atom neben dem Cr-Atom die Sauerstoffmoleküle Brücken zum zweiten benachbarten Fe-Atom usw. schlagen, steht mit der Erfahrung in Widerspruch, daß die Selbstpassivierung der Cr-Fe-Mischkristalle nicht schon bei ganz verschwindenden Cr-Gehalten, sondern erst zwischen 15—20% Cr eintritt. Die Verteilung beider Atomarten im Mischkristall ist hierbei gleichgültig.

Nimmt man schließlich an, daß die Übertragung der Selbstpassivierung sich von einem Cr-Atom nicht auf eine beliebige Zahl von Fe-, Ni- oder Co-Atomen erstrecken kann, sondern nur auf eine bestimmte Zahl der dem Cr-Atom unmittelbar benachbarten Fe-Atome, so kann von vornherein über diese Zahl keine Angabe gemacht werden. Man kann also eine bestimmte Passivitätsgrenze aus der normalen Verteilung nur für eine bestimmte Annahme über den Vorgang der Selbstpassivierung ableiten, z. B. die, daß ein Cr-Atom nur je ein benachbartes Fe-Atom passiviert.

Die Besetzung der Hauptebenen des innenzenzentrierten Gitters mit Cr- und Fe-Atomen für die normale Verteilung gibt folgende Tabelle.

Wenn ein Cr-Atom nur einem benachbarten Fe-Atom die Selbstpassivierung übertragen kann, so kann bei einem Gehalt von $\frac{1}{8}$ Mol Cr die Selbstpassivierung nicht eintreten, denn, nachdem die Fe-Atome an nur mit ihnen besetzten Netzebenen in Lösung gegangen sind, bleiben auf den drei dichtbesetztesten Netzebenenarten nur Netzebenen mit dreimal so viel Fe- als Cr-Atomen übrig, deren Passivierung nach obiger Annahme nicht möglich ist. Bei einem Cr-Gehalt von $\frac{2}{8}$ Mol Cr ist die Selbstpassivierung der Dodekaeder-ebenen (101) möglich, nicht aber die der Würfel- und Oktaeder-ebenen.

Cr-Gehalt in Mol	Besetzung der Netzebenen des Mischkristalls		
	parallel (100)	parallel (101)	parallel (111)
$\frac{1}{8}$	Abwechselnde Netzebenen nur mit Fe-, zwischenliegende mit $\frac{1}{4}$ Cr- und $\frac{3}{4}$ Fe-Atomen besetzt		
$\frac{2}{8}$	Alle mit $\frac{1}{4}$ Cr	Abwechselnde mit Fe-, dazwischenliegende mit $\frac{1}{2}$ Cr-Atomen besetzt	Alle mit $\frac{1}{4}$ Cr
$\frac{3}{8}$	Abwechselnde mit $\frac{4}{8}$ Cr, dazwischenliegende mit $\frac{2}{8}$ Cr	Wie 100	Abwechselnde mit Fe-, dazwischenliegende mit $\frac{3}{4}$ Cr
$\frac{4}{8}$	Alle mit $\frac{1}{2}$ Cr	Alle mit $\frac{1}{2}$ Cr	Abwechselnde nur mit Fe-, dazwischenliegende nur mit Cr-Atomen

Beim Gehalt von $\frac{3}{8}$ Mol Cr treten Netzebenen auf, die sich nach unseren Annahmen von selber passivieren können, nachdem die Netzebenen mit $\frac{1}{4}$ Cr-Atomen abgetragen sind, und erst recht besteht die Möglichkeit der Passivierung für höhere Cr-Gehalte.

Beim Cr-Gehalt von $\frac{4}{8}$ Mol sind die (100)- und (101)-Netzebenen alle mit gleichen Anzahlen von Cr- und Fe-Atomen besetzt, ihre Passivierung also möglich, und die der (111)-Netzebenen erst nach Abtragung der einen, nur mit Fe-Atomen besetzten Netzebene.

Auf den Schliffebenen eines kristallisierten Konglomerates kann die Passivierung erst eintreten, wenn nach keilförmiger Abtragung der hochindizierten, wenig dichtbesetzten Netzebenen, die dichten besetzten Netzebenen nachgeblieben sind und ihre Besetzung die Passivierung ermöglicht. Die ersten passivierbaren Ebenen sind (101)-Ebenen, die bei $\frac{2}{8}$ Mol Cr auftreten, während die (100)- und (111)-Ebenen erst bei $\frac{3}{8}$ Mol Cr passivierbar werden.

Vergleicht man diese theoretische Grenze der Selbstpassivierung mit den gefundenen, so sieht man die gefundenen bei erheblich kleineren Molenbrüchen 0,16 bis 0,28 Mol Cr als die theoretische liegen. Man muß also annehmen, daß auch eine weitere Übertragung der Passivität als nur auf benachbarte, nicht von selbst passivierbare Atome möglich ist. Diese Übertragungsfähigkeit ist aber von anderen Faktoren, wie der Gegenwart fremder Stoffe, nicht unabhängig. Was bei einer labilen Belegung verständlich ist. Sogar die Passivität des Chroms ist eine recht labile, da seine Auf-

lösung in verdünnter Salzsäure durch Gegenwart von Reduktionsmitteln stark beschleunigt wird.

Die Auflösungsgeschwindigkeit der Fe-Cr-Mischkristalle in HNO_3 -Lösungen haben G. GRUBE und W. v. FLEISCHBEIN¹⁾ bestimmt. Die in einer gewissen Zeit gelösten Mengen nehmen mit wachsendem Cr-Gehalt ab, in einigen Fällen angenähert linear mit wachsendem Cr-Gehalt, und werden bei etwa 0,28 Mol Cr verschwindend klein.

Andererseits wurde gezeigt²⁾, daß die Selbstpassivierung der Fe-Cr-Mischkristalle in 0,1 n- H_2SO_4 -Lösungen nach Entpassivierung durch kathodische Wasserstoffbeladung bei einem Cr-Gehalt zwischen 0,16 und 0,21 Mol Cr einsetzt.²⁾ Der Cr-Gehalt, bei dem die Selbstpassivierung eintritt, ist also von der Vorgeschichte und vor allem von der Natur der Lösung abhängig. Ein bestimmter, die Selbstpassivierung bestimmender Cr-Gehalt darf also nicht angenommen werden.

Ferner hängt der Cr-Gehalt, von dem an Selbstpassivierung eintritt, noch von der Natur der zweiten Komponente im Mischkristall ab. Bei der Ni-Cr-Mischkristallreihe tritt die Selbstpassivierung bei einem viel kleineren Cr-Gehalt als bei der Fe-Cr-Mischkristallreihe, nämlich bei 10% Cr (0,11 Mol Cr) ein.³⁾ Die Übertragung der Selbstpassivierung von Cr auf Fe- oder Ni-Atomen ist also eine recht verschiedene.

Für die Wolfram-Molybdän-Mischkristallreihe hat VAN LIEMPT⁴⁾ für gewisse Säurelösungen große Unterschiede in der Lösungsgeschwindigkeit von Mo und W nachgewiesen, und zwar löst sich das Mo viel schneller als das W. Wahrscheinlich beruht dieser Unterschied dieser beiden sonst so ähnlichen Metalle auf einer verschiedenen Lösungsgeschwindigkeit von oxydischen Schutzschichten, denn diese Unterschiede bleiben noch bei 100° bestehen.

Daß für ein Lösungsmittel, welches mit sehr verschiedener Geschwindigkeit auf Mo und W wirkt, bei einem gewissen W-Gehalt ein sehr starker Abfall in der Lösungsgeschwindigkeit eintreten wird, ist zu erwarten, auch wenn die Oxyde der beiden Metalle in der Schutzschicht sich mischen. Daß aber diese Grenze bei

¹⁾ G. GRUBE u. W. v. FLEISCHBEIN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **154** (1926), 314.

²⁾ TAMMANN und SOTTER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **127** (1923), 257.

³⁾ GRUBE, *Z. f. Metallkunde* **19** (1927), 433.

⁴⁾ J. A. M. VAN LIEMPT, *Recueil Travaux Chim. des Pays-Bas* **45** (1926), 509; **46** (1927), 13.

$n/8$ -Mol W liegen wird, wie VAN LIEMPT annimmt, ist gar nicht zu erwarten, da sie nicht mit der atomistischen Struktur der Mo-W-Mischkristalle, sondern mit der einer oxydischen Deckschicht zusammenhängt, für deren Atomverteilung man wohl die regellose anzunehmen hat.

Beispielsweise fand VAN LIEMPT bei 100° für die Einwirkung einer Lösung von Wasser, Salpeter- und Weinsäure (1 : 7,25 : 1,75), den schnellen Abfall der Lösungsgeschwindigkeit nach einer Einwirkung:

von	10	60	300	600	Minuten
bei	0	0,045	0,135	0,165	Mol W.

Mit der Zeit verschiebt sich die Grenze zwischen der großen und kleinen Einwirkungsgeschwindigkeit zu höheren W-Gehalten.

Man darf also die Zusammensetzung der Mischkristallreihe, bei der der starke Abfall in der Reaktionsgeschwindigkeit eintritt, nicht als Resistenzgrenze bezeichnen und auch nicht erwarten, daß sie bei ganzen Vielfachen von $1/8$ Mol liegt.

Für eine Resistenzgrenze sind folgende Merkmale charakteristisch:

1. Unabhängigkeit von der Zeit. Diese tritt nur dann ein, wenn die eine Komponente von dem chemischen Agens überhaupt nicht angegriffen werden kann.

2. Beständigkeit bis zu Temperaturen, bei denen der Platzwechsel im Mischkristall merklich wird. Dieser Bedingung entsprechen die Passivitätserscheinungen nicht.

3. Konzentrationsänderungen des chemischen Agens verschieben die Resistenzgrenze nicht, da sie die Unangreifbarkeit der einen Komponente nicht aufheben.

4. Von der Teilchengröße soll die Unangreifbarkeit der resistenten Mischkristalle so weit unabhängig sein, als angreifbare Atome neu aus der Oberfläche gelöst werden.

VAN LIEMPT berichtet, daß für die Mo-W-Mischkristalle und ihre beiden Komponenten die beiden letzten Bedingungen nicht erfüllt sind. Warum er dann von Resistenzgrenzen der Mo-W-Mischkristalle spricht und noch dazu erwartet, daß sie bei Molenbrüchen von $n/8$ liegen, ist von ihm nicht begründet worden. Nach seinen eigenen Angaben handelt es sich bei den Mo-W-Mischkristallen um verschiedene Lösungsgeschwindigkeiten, die von einem gewissen

W-Gehalt schnell abnehmen, und dieser W-Gehalt wächst sogar mit der Einwirkungszeit, also trifft hier nicht einmal die erste Bedingung für eine Resistenzgrenze zu.

Es führt immer zu Verwechslungen, wenn ganz verschiedene Dinge gleich benannt werden, wenn z. B. die Zusammensetzung eines Mischkristalls, bei der seine Lösungsgeschwindigkeit schnell abnimmt, als Resistenzgrenze angesprochen wird.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Dezember 1927.

Über die Umwandlung des Austenits in Martensit durch flüssige Luft.

Von KURT SCHROETER.

Mit einer Figur im Text.

Die von OSMOND beobachtete Erscheinung der Umwandlung des Austenits in Martensit beim Eintauchen in flüssige Luft ist bis jetzt Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Die Auffassungen waren geteilt über die Frage, ob die Umwandlung bei der Abkühlung auf die tiefe Temperatur oder beim Wiedererwärmen auf Zimmertemperatur vor sich geht.

Letztere Auffassung wurde von BENEDICKS¹⁾ 1908 ausgesprochen und zwar beobachtete er ungefähr 50 Sekunden nach dem Herausnehmen der Proben aus der flüssigen Luft ein klingendes Geräusch, während bei der Abkühlung der Proben dasselbe nicht wahrzunehmen war. BENEDICKS führt dieses Geräusch auf Bildung von Rissen zurück, die ihrerseits mit der unter Ausdehnung erfolgenden Austenit-Martensit-Umwandlung zusammenhängen. Dieser Auffassung schloß sich SCHEIL²⁾ anfänglich an. Er schreibt wie folgt: „Bei niederen Kohlenstoffgehalten scheint dieses Maximum (der Kristallisationszentren) über Zimmertemperatur zu liegen, bei höheren jedoch sicher darunter, denn sonst wäre es nicht möglich, durch Abschrecken von hochkohlenstoffhaltigen Stählen aus hohen Temperaturen Austenit zu erhalten, der ohne Umwandlung lange Zeit neben dem in gewissen Mengen beim Abschrecken entstandenen Martensit bestehen kann, bei weiterer Abkühlung in sehr tiefe Temperaturen (flüssige Luft) sich jedoch umwandelt. Die Abkühlung bewirkt nur Kernbildung, das Wachstum der Kerne erfolgt erst beim Wiedererwärmen auf Zimmertemperatur.“

Eine entgegengesetzte Ansicht über die Umwandlung des Austenits in Martensit (d. h. über das Vorgehen der Umwandlung beim Abkühlen auf tiefe Temperatur) hat MAURER³⁾ 1908 schon geäußert, wobei er wie folgt schreibt: „Die Umwandlung des Austenits

¹⁾ Journ. Iron Steel-Inst. 77 (1908), 250.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 139 (1924), 94.

³⁾ Metallurgie 6 (1908), 33ff.

zu Martensit in flüssiger Luft mag wohl auf den ersten Blick etwas erstaunlich erscheinen, da bis jetzt alle, auch die bei gewöhnlicher Temperatur stürmischsten Reaktionen bei der Temperatur der flüssigen Luft zum Stillstand gebracht wurden. Hält man sich jedoch vor, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit einer allotropen Form von zwei Faktoren abhängt, erstens von der absoluten Temperatur, bei welcher sie sich befindet, und zweitens von der Temperaturdifferenz zwischen vorliegender Temperatur und Umwandlungstemperatur, so hat man folgende Gleichung:

$$V = f(273^{\circ} + t_0) + f(t - t_0).$$

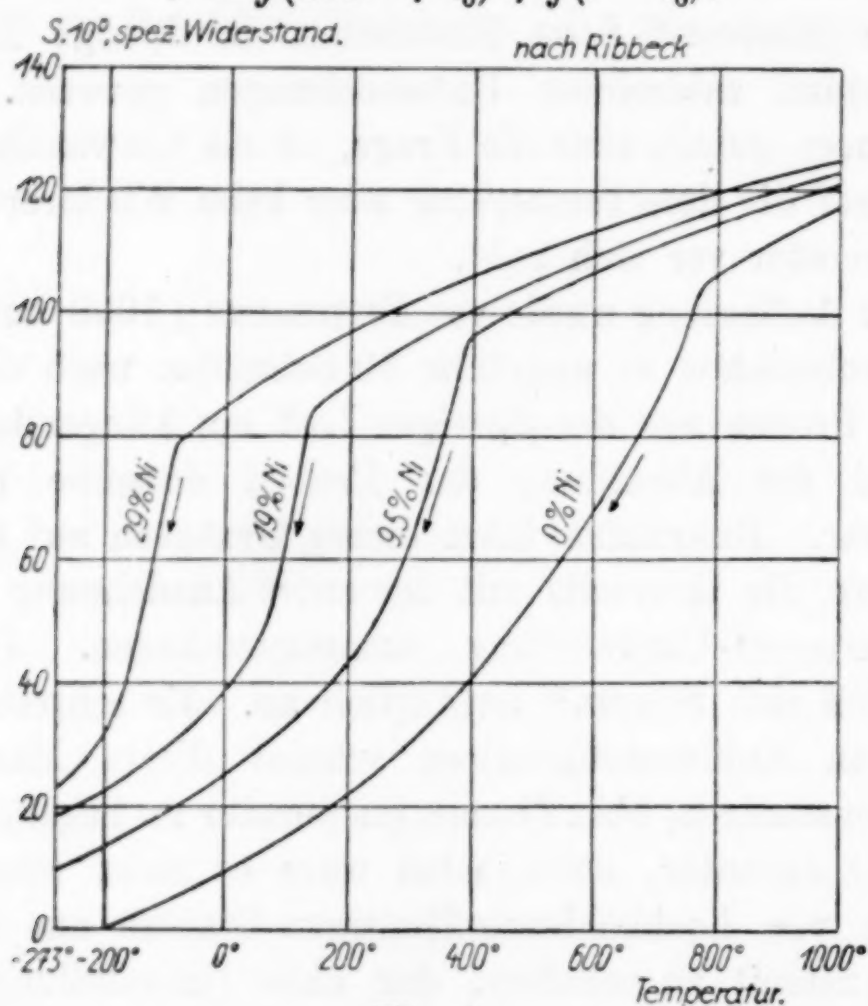


Fig. 1.

Je nach der Kompliziertheit der beiden Funktionen wird man selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft noch eine beliebige Umwandlungsgeschwindigkeit haben können (LE CHATELIER).“

Gleiche Ansicht äußern HANEMANN und SCHRADER.¹⁾ GRENET²⁾ gab bereits in der ersten Auflage seines bekannten Buchs Ausdehnungskurven von Stählen an, deren Umwandlungstemperatur bei der Abkühlung unter Zimmertemperatur liegt. Die Austenit–Martensit–Umwandlung findet nach diesen ebenfalls

¹⁾ Ber. d. Werkstoffausschusses d. Vereins deutsch. Eisenhüttenleute. Düsseldorf, Nr. 61 (1925).

²⁾ Trempe, Recuit, Cémentation des Aciers 2. Aufl., Paris (1918), S. 304–309.

während der Abkühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft statt.

Ausgedehnte Leitfähigkeitsmessungen an Nickelstählen wurden von RIBBECK¹⁾ angestellt. In der vorstehenden Figur, die seiner Arbeit entnommen ist, sind spezifische Widerstandskurven von Nickelstählen verschiedenen Nickelgehalts dargestellt. Bei den Stählen mit 9,5 und 19% Ni und 0,12 bzw. 0,03% C liegen die Umwandlungspunkte auf den Abkühlungskurven über, bei einem Stahl mit 29% Ni und 0,18% C unter Zimmertemperatur. Auch nach seinen Untersuchungen geht also die Austenit-Martensit-Umwandlung bei der Abkühlung vor sich.

TAMMANN und SCHEIL²⁾ veröffentlichten kürzlich dilatometrische Untersuchungen über die Umwandlung des Austenits in Martensit, und zwar an zwei gehärteten Kohlenstoffstählen mit 1,25 und 1,72% C bei Abkühlung ohne Unterbrechung bis -150° . Die Rückumwandlung, die nach Untersuchungen von HONDA und KIKUTA³⁾ an einem Stahl mit 0,9% C bei der Abschreckung zwischen $+200$ und $+250^{\circ}$ einsetzte und bis auf Zimmertemperatur herab andauerte, setzte bei -20° mit einer starken Ausdehnung wieder ein und dauerte bis -150° ohne Unterbrechung an. Die Größe der Verlängerung war bei dem Stahl mit 1,72% C ungefähr die dreifache der beim Stahl mit 1,25% C auftretenden. Die Umwandlung des Austenits vollzieht sich hiernach also ebenfalls entgegen SCHEIL's früherer Ansicht beim Abkühlen.

Vom Verfasser wurde bei der FRIED. KRUPP A.-G. Essen, der hiermit für das lebenswürdige Entgegenkommen und die freundliche Unterstützung verbindlichster Dank ausgesprochen werde, an einem Manganstahl mit 1,89% C und 2,22% Mn, der durch die an ihm vorgenommenen Untersuchungen von MAURER⁴⁾ in der Literatur bekannt geworden ist, die magnetische Umwandlung beim Abkühlen in flüssiger Luft mit Hilfe eines kleinen Magneten untersucht, der zusammen mit der Probe eingetaucht wurde. Der Magnet faßte die Probe bald nach dem Eintauchen, bevor die Abkühlung bis zum Ende fortgeschritten war; letzteres zeigte sich durch Beendigung der starken in der flüssigen Luft infolge Verdampfung auftretenden

¹⁾ Diss. Marburg (1926).

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 157 (1926), 1.

³⁾ HONDA und KIKUTA, *Se. Rep.* 11 (1922), 105—118, entnommen TAMMANN und SCHEIL (vgl. Anm. 2).

⁴⁾ l. c.

Aufwallungen. Die Umwandlung wurde also ebenfalls bei der Abkühlung festgestellt, außerdem wurde die magnetische Sättigung nach der Isthmismethode gemessen und es ergaben sich folgende Werte:

Stahl gehärtet bei 1100°	Magnetische Sättigung		Steigerung in Gauss
	vor dem Eintauchen in fl. Luft	nach in Gauss	
in Wasser	1070	11380	10310
in Öl	2410	14670	12260

Hieraus ist ersichtlich, daß sich von dem in der ölgehärteten Probe befindlichen Austenit ein größerer Prozentsatz umwandelt, da die bei der γ — α -Umwandlung infolge Volumvergrößerung auftretenden Druckspannungen wegen des von vornherein geringeren Austenitgehalts an sich geringer sind als in einer wassergehärteten.¹⁾ Ein gleicher Versuch wurde an einem 25%igen Nickelstahl von STÄBLEIN (Essen) ausgeführt, der gleichfalls ergab, daß der Magnetismus bei Abkühlung in flüssiger Luft auftrat.

Aus vorstehendem ergibt sich also zusammenfassend, daß die Umwandlung des Austenits in Martensit während der Abkühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft vor sich geht. Das von BENEDICKS und anderen beobachtete Klingen bei der Wiedererwärmung, dürfte also allein mit der Bildung von Rissen in Verbindung stehen, ähnlich wie z. B. gehärtete Werkzeugstähle durch schwaches Anlassen nach dem Härten oft noch durch Spannungen reißen.

¹⁾ Ber. d. Werkstoffausschusses d. V. d. E. Nr. 61 (1925), S. 15.

Freiberg, *Eisenhütten-Institut der Sächsischen Bergakademie* 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. November 1927.

Über die innere Reibung von Lösungen und Gemischen.

Von W. HERZ und GEORG SCHELIGA.

Die nachfolgenden Untersuchungen über innere Reibung sind nach derselben Versuchsanordnung ausgeführt worden, wie sie bereits früher in Arbeiten aus unserer Abteilung eingehend beschrieben ist.¹⁾

1. Die inneren Reibungen von Jod, Phenanthren und Naphthalin in verschiedenen Lösungsmitteln.

Vor kurzem sind von H. GRUNERT²⁾ in unserer Abteilung die Dichten der obengenannten Stoffe in den auch von uns verwendeten organischen Lösungsmitteln bestimmt worden, und es erübrigt daher, hier nochmals auf Angaben über die Reinheit der Materialien sowie die Darstellung der Lösungen einzugehen.

In den Tabellen stehen unter Prozent die Gewichtsprocente, unter t die Versuchstemperaturen, unter η die absoluten inneren Reibungen, unter Δ die absoluten Erhöhungen der inneren Reibungen der Lösungen gegenüber dem reinen Lösungsmittel und unter Δ_1 die entsprechenden prozentualen Erhöhungen.

I. Lösungsmittel: Benzol.

Proz.	t in °	η	Δ	Δ_1	t in °	η	Δ	Δ_1	t in °	η	Δ	Δ_1
-------	----------	--------	----------	------------	----------	--------	----------	------------	----------	--------	----------	------------

a) gelöster Stoff: Jod.

0	20	0,00645	—	—	40	0,00495	—	—	60	0,00395	—	0,5
0,99	20	0,00652	0,00007	1,1	40	0,00498	0,00003	0,6	60	0,00397	0,00002	0,75
1,96	20	0,00656	0,00011	1,7	40	0,00501	0,00006	1,2	60	0,00398	0,00003	1,5
3,85	20	0,00659	0,00014	2,2	40	0,00504	0,00009	1,8	60	0,00401	0,00006	—

b) gelöster Stoff: Naphthalin.

1,02	20	0,00653	0,00008	1,2	40	0,00501	0,00006	1,2	60	0,00399	0,00004	1,0
1,98	20	0,00660	0,00015	2,3	40	0,00505	0,00010	2,0	60	0,00401	0,00006	1,5
4,03	20	0,00874	0,00029	4,5	40	0,00514	0,00019	3,8	60	0,00408	0,00013	3,2

c) gelöster Stoff: Phenanthren.

1,00	20	0,00660	0,00015	2,3	40	0,00505	0,00010	2,0	60	0,00402	0,00007	1,5
2,02	20	0,00666	0,00021	3,2	40	0,00509	0,00014	2,8	60	0,00405	0,00010	2,4
3,90	20	0,00687	0,00042	6,5	40	0,00524	0,00029	5,9	60	0,00417	0,00022	5,6

¹⁾ Vgl. z. B. Z. anorg. u. allg. Chem. 132 (1923), 41.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 164 (1927), 256.

Proz.	t in °	η	Δ	Δ_1	t in °	η	Δ	Δ_1	t in °	η	Δ	Δ_1
-------	----------	--------	----------	------------	----------	--------	----------	------------	----------	--------	----------	------------

II. Lösungsmittel: Toluol.

a) gelöster Stoff: Jod.

0	20	0,00584	—	—	40	0,00468	—	—	60	0,00386	—	—
0,99	20	0,00585	0,00001	0,2	40	0,00470	0,00002	0,4	60	0,00387	0,00001	0,3
1,96	20	0,00590	0,00006	1,0	40	0,00472	0,00004	0,9	60	0,00389	0,00003	0,8
3,85	20	0,00598	0,00014	2,4	40	0,00479	0,00011	2,4	60	0,00394	0,00008	2,1

b) gelöster Stoff: Naphthalin.

1,03	20	0,00591	0,00007	1,2	40	0,00474	0,00006	1,3	60	0,00388	0,00002	0,5
2,00	20	0,00596	0,00012	2,1	40	0,00478	0,00010	2,1	60	0,00392	0,00006	1,6
3,92	20	0,00608	0,00024	4,1	40	0,00487	0,00019	4,1	60	0,00399	0,00013	3,4

c) gelöster Stoff: Phenanthren.

1,03	20	0,00597	0,00013	2,2	40	0,00478	0,00010	2,1	60	0,00393	0,00007	1,6
2,01	20	0,00603	0,00019	3,3	40	0,00483	0,00015	3,1	60	0,00397	0,00011	2,8
3,92	20	0,00621	0,00037	6,3	40	0,00496	0,00028	5,9	60	0,00407	0,00021	5,4

III. Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff.

a) gelöster Stoff: Jod.

0	20	0,00968	—	—	40	0,00745	—	—	60	0,00596	—	—
0,99	20	0,00969	0,00001	0,1	40	0,00748	0,00003	0,4	60	0,00601	0,00005	0,8

b) gelöster Stoff: Naphthalin.

1,04	20	0,00979	0,00011	1,1	40	0,00754	0,00009	1,1	60	0,00601	0,00005	0,8
2,09	20	0,00991	0,00023	2,4	40	0,00768	0,00023	3,1	60	0,00614	0,00018	3,0
4,12	20	0,01011	0,00043	4,4	40	0,00777	0,00082	4,3	60	0,00619	0,00023	3,9

c) gelöster Stoff: Phenanthren.

1,02	20	0,00983	0,00015	1,5	40	0,00759	0,00014	1,8	60	0,00605	0,00009	1,5
2,02	20	0,01001	0,00033	3,4	40	0,00774	0,00029	3,9	60	0,01619	0,00023	3,9
3,90	20	0,01057	0,00089	9,1	40	0,00802	0,00057	7,6	60	0,00641	0,00045	7,5

IV. Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.

a) gelöster Stoff: Jod.

0	20	0,00389	—	—	40	0,00344	—	—	60	—	—	—
0,99	20	0,00391	0,00002	0,5	40	0,00347	0,00003	0,9	60	—	—	—
1,96	20	0,00392	0,00003	0,8	40	0,00348	0,00004	1,2	60	—	—	—
4,04	20	0,00397	0,00008	2,1	40	0,00353	0,00009	2,6	60	—	—	—

b) gelöster Stoff: Naphthalin.

1,02	20	0,00392	0,00003	0,8	40	0,00345	0,00001	0,3	—	—	—	—
2,01	20	0,00395	0,00006	1,6	40	0,00349	0,00005	1,4	—	—	—	—
3,91	20	0,00404	0,00015	3,8	40	0,00355	0,00011	3,2	—	—	—	—

c) gelöster Stoff: Phenanthren.

1,03	20	0,00394	0,00005	1,3	40	0,00350	0,00006	1,7	—	—	—	—
2,02	20	0,00400	0,00011	2,8	40	0,00354	0,00010	2,9	—	—	—	—
3,90	20	0,00413	0,00024	6,2	40	0,00364	0,00020	5,8	—	—	—	—

V. Lösungsmittel: Aceton.

Proz.	t in °	η	Δ	Δ_1	t in °	η	Δ	Δ_1
a) gelöster Stoff: Jod.								
0	20	0,00332	—	—	40	0,00281	—	—
0,99	20	0,00340	0,00008	2,4	40	0,00286	0,00005	1,8
2,00	20	0,00344	0,00012	3,6	40	0,00290	0,00009	3,2
4,00	20	0,00357	0,00025	7,5	40	0,00303	0,00022	7,8
b) gelöster Stoff: Naphthalin.								
1,02	20	0,00333	0,00001	0,3	40	0,00282	0,00001	0,3
2,04	20	0,00335	0,00003	0,9	40	0,00283	0,00002	0,7
4,04	20	0,00344	0,00012	3,6	40	0,00288	0,00007	2,5
7,63	20	0,00361	0,00029	8,7	40	0,00302	0,00021	7,5
c) gelöster Stoff: Phenanthren.								
1,02	20	0,00335	0,00003	0,9	40	0,00282	0,00001	0,6
2,00	20	0,00340	0,00008	2,4	40	0,00285	0,00004	1,4
3,90	20	0,00349	0,00017	5,1	40	0,00293	0,00012	4,3
7,70	20	0,00372	0,00040	12,0	40	0,00310	0,00029	10,3

Zusammenfassend läßt sich über den Einfluß von Jod, Naphthalin und Phenanthren auf die innere Reibung der organischen Lösungsmittel folgendes sagen: Mit steigender Konzentration des gelösten Stoffes tritt stets eine wachsende Erhöhung der inneren Reibung auf. Steigt die Temperatur, so haben die prozentualen Erhöhungen ziemlich allgemein die Tendenz, zu fallen; nur bei den Jodlösungen in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff ist ein deutliches Anwachsen zu beobachten.

Im großen ganzen ist die Reihenfolge der Erhöhungen steigend vom Jod über Naphthalin zum Phenanthren; in Aceton dagegen ist die Reihenfolge Naphthalin, Phenanthren, Jod. Die prozentuale Erhöhung bei den Jodlösungen ist sehr stark in Aceton ausgeprägt, in Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff ist sie nicht sehr verschieden, wenn auch im einzelnen Differenzen auftreten. Von den Naphthalinlösungen zeigen die in Benzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff fast die gleichen Erhöhungen, kleiner sind sie in Schwefelkohlenstoff und am geringsten in Aceton. Bei den Phenanthrenlösungen sind die Erhöhungen meist in Tetrachlorkohlenstoff am stärksten, in Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff sind sie recht ähnlich und am kleinsten in Aceton. Wir finden also, daß in bezug auf die inneren Reibungen gewisse Erscheinungen für alle gelösten Stoffe und alle Lösungsmittel gleichartig sind, wie z. B. die steigende Erhöhung mit wachsender Konzentration, während andere Wirkungen, wie die Größe der

Erhöhung, nach Lösungsmittel und gelöstem Stoff verschieden ausfallen.

Diese Verhältnisse hängen wahrscheinlich mit den Vorstellungen von TAMMANN¹⁾ zusammen, wonach die Viscosität von Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration sich als die Summe zweier Glieder darstellen läßt, von denen das eine die Wirkung der Änderung des inneren Druckes auf die Viscosität des Lösungsmittels und das zweite Glied die Wirkung des gelösten Stoffes auf die Viscosität wiedergibt. Da aber die Viscositätsabhängigkeit der von uns benutzten Lösungsmittel vom Druck nicht bekannt ist, dürften spezielle Betrachtungen im Sinne der Theorie zur Zeit wohl noch nicht anzustellen sein.

Die von uns mitgeteilten Untersuchungen über die inneren Reibungen von Jod, Phenanthren und Naphthalin in verschiedenen Lösungsmitteln berühren sich aufs engste mit den schon erwähnten, in unserer Abteilung ausgeführten Messungen von GRUNERT (l. c) zur Kenntnis der spezifischen Einflüsse dieser Stoffe auf die Dichten der Lösungsmittel und mit einer Studie von HERZ und KNAEBEL²⁾ über die Oberflächenspannungen der entsprechenden Lösungen.

2. Die inneren Reibungen von Lösungen, die gleichzeitig Phenanthren und Naphthalin enthalten.

Im nachfolgenden wurden Lösungen untersucht, welche gleichzeitig Naphthalin und Phenanthren im Lösungsmittel, und zwar in gleichen Mengen, enthalten. — Bei diesen Versuchen sind auch noch die von uns bestimmten (auf Wasser von 4° C bezogenen) Dichten d mit angegeben, die wir bei den Messungen des 1. Abschnittes nicht aufgeführt haben, da sie sich bereits in der GRUNERT'schen Abhandlung befinden.

Unsere Bestimmungen sollten dazu dienen, festzustellen, ob sich die inneren Reibungen der gemischten Lösungen aus den inneren Reibungen der Einzellösungen nach der Mischungsregel berechnen lassen. Wir geben daher in den Tabellen die gefundenen und berechneten inneren Reibungen $\eta_{\text{gef.}}$ und $\eta_{\text{ber.}}$, die absoluten Differenzen Δ und die prozentualen Δ_1 an.

¹⁾ Z. B. Z. anorg. u. allg. Chem. 168 (1927), 73.

²⁾ Z. phys. Chem. (im Druck).

t in °	d	$\eta_{\text{gef.}}$	$\eta_{\text{ber.}}$	Δ	Δ_1
2,01% Naphthalin + 2,01% Phenanthren in Benzol.					
20	0,8863	0,00682	0,00681	+ 0,00001	0,1
40	0,8653	0,00521	0,00519	+ 0,00002	0,4
60	0,8438	0,00417	0,00413	+ 0,00004	1,0
2,01% Naphthalin + 2,01% Phenanthren in Toluol.					
20	0,8729	0,00616	0,00615	+ 0,00001	0,2
40	0,8548	0,00493	0,00492	+ 0,00001	0,2
60	0,8358	0,00404	0,00403	+ 0,00001	0,2
2,02% Naphthalin + 2,02% Phenanthren in Tetrachlorkohlenstoff.					
20	1,5656	0,01025	0,01034	- 0,00009	0,9
40	1,5292	0,00788	0,00790	- 0,00002	0,3
60	1,4915	0,00627	0,00630	- 0,00003	0,5
2,02% Naphthalin + 2,02% Phenanthren in Schwefelkohlenstoff.					
20	1,2571	0,00409	0,00407	+ 0,00002	0,4
40	1,2281	0,00360	0,00360	0,00000	0,0
1,98% Naphthalin + 1,98% Phenanthren in Aceton.					
20	0,8028	0,00347	0,00347	0,00000	0,0
40	0,7800	0,00291	0,00291	0,00000	0,0
4,00% Naphthalin + 4,00% Phenanthren in Aceton.					
20	0,8116	0,00366	0,00366	0,00000	0,0
40	0,7891	0,00306	0,00306	0,00000	0,0

Bei den Acetonlösungen stimmen die gefundenen und berechneten inneren Reibungen vollständig überein; auch die höhere Konzentration, die hier untersucht wurde, ergab keinen Unterschied. Bei den anderen Lösungsmitteln sind dagegen geringe Abweichungen von strenger Additivität bemerkbar. Doch muß es bei der Geringfügigkeit der Differenzen wohl als wahrscheinlich angesehen werden, daß es sich um unvermeidliche Versuchsfehler handelt.

In diesem Zusammenhange sei noch erwähnt, daß sich die Dichten der Lösungen additiv verhalten.

3. Innere Reibung einiger Flüssigkeitsgemische.

Da es bekannt ist, daß auch chemisch sehr nahestehende Flüssigkeiten in ihren Gemischen keine strenge Additivität hinsichtlich der inneren Reibung liefern¹⁾, so erschien eine Angabe aus der Literatur²⁾, wonach Mischungen aus Benzol bzw. Toluol und Schwefelkohlenstoff nahezu additive Viscositäten ergeben sollten, als sehr auffällig. Wir haben infolgedessen eine Reihe solcher Mischungen (nach Gewichtsverhältnissen hergestellt) untersucht und

¹⁾ Vgl. z. B. JUL. MEYER und MYLIUS, *Z. phys. Chem.* 95 (1920), 349.

²⁾ LINEBARGER, *Sill. Amer. J.* [2] 2 (1896), 331.

geben unsere Resultate in den folgenden Tabellen wieder, wo die Bezeichnungen dieselbe Bedeutung wie im Abschnitt 2 besitzen.

t in °	d	$\eta_{\text{gef.}}$	$\eta_{\text{ber.}}$	Δ	Δ_1
Gemisch: Benzol-Schwefelkohlenstoff 1 : 1.					
20	1,0306	0,00454	0,00517	– 0,00063	12,2
40	1,0062	0,00381	0,00420	– 0,00039	9,3
Gemisch: Benzol-Schwefelkohlenstoff 2 : 1.					
20	0,9730	0,00500	0,00560	– 0,00060	10,7
40	0,9498	0,00409	0,00445	– 0,00036	8,1
Gemisch: Benzol-Schwefelkohlenstoff 1 : 2.					
20	1,0969	0,00421	0,00475	– 0,00054	11,4
40	1,0709	0,00361	0,00395	– 0,00034	8,6
Gemisch: Toluol-Schwefelkohlenstoff 1 : 1.					
20	1,0228	0,00459	0,00487	– 0,00028	5,7
40	0,9999	0,00388	0,00406	– 0,00018	4,4
Gemisch: Toluol-Schwefelkohlenstoff 2 : 1.					
20	0,9636	0,00495	0,00519	– 0,00024	4,6
40	0,9423	0,00419	0,00427	– 0,00008	2,0
Gemisch: Toluol-Schwefelkohlenstoff 1 : 2.					
20	1,0913	0,00428	0,00454	– 0,00026	5,7
40	1,0661	0,00369	0,00386	– 0,00017	4,4

Wir finden also in allen Fällen negative Abweichungen von der Mischungsregel und zwar in wesentlich höherem Maße, als nach den früheren Literaturangaben zu erwarten war. Es stimmt mit allgemeinen Erfahrungen¹⁾ überein, daß die Unterschiede zwischen gefundenen und berechneten Werten bei höherer Temperatur geringer werden.

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch ein Gemisch von Benzol und Toluol (1 : 1) auf Additivität hinsichtlich der Viscosität geprüft.

t in °	d	$\eta_{\text{gef.}}$	$\eta_{\text{ber.}}$	Δ	Δ_1
Gemisch: Benzol-Toluol 1 : 1.					
20	0,8705	0,00604	0,00615	– 0,00011	1,8
40	0,8508	0,00475	0,00482	– 0,00007	1,5
60	0,8308	0,00385	0,00390	– 0,00005	1,3

Hier sind entsprechend der größeren chemischen Verwandtschaft der beiden Komponenten die Abweichungen erheblich geringer, aber doch auch deutlich konstatierbar.

¹⁾ Vgl. z. B. FAUST, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **154** (1926), 61.

Schließlich haben wir noch die innere Reibung einer 20%igen Jodlösung in einem Benzol-Schwefelkohlenstoffgemisch untersucht. Hier bedeutet Δ die Erhöhung der Viscosität der Lösung gegenüber dem Lösungsmittel.

t	d	η	Δ
2%ige Jodlösung im Gemisch: Benzol-Schwefelkohlenstoff 1:1.			
20	1,0445	0,00459	0,00005
40	1,0198	0,00385	0,00004

Berechnet man nach den inneren Reibungen der Jodlösungen in Benzol und in Schwefelkohlenstoff additiv die Erhöhungen, so würde man 0,00007 und 0,00005 finden. Es handelt sich nur um einen geringen Unterschied zwischen den berechneten und gefundenen Werten, aber bei der großen Genauigkeit, mit der sich bei genügender Übung Viscositätsmessungen ausführen lassen, könnte es doch sein, daß die Differenzen über die Versuchsfehler hinausgehen und auch hier — ebenso wie bei den Lösungsmittelgemischen selbst — die gefundenen inneren Reibungen kleiner als die berechneten sind.

4. Innere Reibungen von sterischen Isomeren in Lösung.

Die innere Reibung stereomerer Verbindungen in Lösung ist bereits mehrfach studiert worden. Bei der Schwierigkeit, organische Stoffe in ganz reinem Zustande zu gewinnen, sind die Ergebnisse verschiedener Autoren nicht ganz übereinstimmend ausgefallen, und es war daher nicht ohne Interesse, die inneren Reibungen mit möglichst reinen Präparaten und in systematischer Weise ausführlich nochmals zu bestimmen. Unsere Präparate wurden von KAHLBAUM bezogen, und ihre Reinheit ließ sich durch scharfe Schmelzpunkte nach den besten Angaben der Literatur kontrollieren. — Die Lösungen wurden durch Wägung hergestellt.

Unsere ersten Messungen beziehen sich auf die beiden geometrisch isomeren Verbindungen Fumar- und Maleinsäure, denen wir zum Vergleich noch die Bernsteinsäure zugesellt haben, um zu sehen, ob die Doppelbindung bei der Fumar- und Maleinsäure einen besonderen Einfluß ausübt. Als Lösungsmittel diente uns bei diesen Versuchen 80%iger Alkohol, da in diesem die an sich geringe Löslichkeit der Fumarsäure immer noch am größten ist.

In der nachfolgenden Zusammenstellung bedeuten wieder d die Dichten, η die absoluten inneren Reibungen, Δ die absoluten und Δ_1

die prozentualen Differenzen gegenüber der inneren Reibung des Lösungsmittels; unter Proz. stehen die Prozentgehalte.

bei 20°					bei 40°				bei 60°			
Proz.	<i>d</i>	η	Δ	Δ_1	<i>d</i>	η	Δ	Δ_1	<i>d</i>	η	Δ	Δ_1
Fumarsäurelösungen.												
0,0	0,8434	0,01924	—	—	0,8255	0,01166	—	—	0,8073	0,00766	—	—
2,0	0,8506	0,02036	0,00112	5,7	0,8330	0,01231	0,00065	5,6	0,8150	0,00809	0,00043	5,6
5,0	0,8605	0,02221	0,00297	15,4	0,8434	0,01339	0,00175	15,0	0,8248	0,00873	0,00107	14,0
Maleinsäurelösungen.												
2,0	0,8507	0,02019	0,00095	4,9	0,8329	0,01221	0,00055	4,7	0,8149	0,00801	0,00035	4,6
5,0	0,8618	0,02159	0,00235	12,2	0,8446	0,01300	0,00134	11,5	0,8264	0,00847	0,00081	10,6
Bernsteinsäurelösungen.												
2,0	0,8506	0,02014	0,00090	4,6	0,8331	0,01218	0,00052	4,5	0,8149	0,00799	0,00033	4,3
5,0	0,8607	0,02157	0,00233	12,1	0,8429	0,01301	0,00135	11,5	0,8244	0,00849	0,00083	10,8

In allen Fällen liegt die innere Reibung der Lösungen über der des Lösungsmittels. Die prozentuale Erhöhung sinkt etwas, aber nur wenig mit steigender Temperatur. Die größte Steigerung zeigt die Fumarsäure, während Malein- und Bernsteinsäure etwa die gleiche Exaltation hervorrufen; die doppelte Bindung spielt also in dieser Hinsicht keine Rolle, dagegen ist der verschiedene Einfluß der Cis- und Trans-Stellung deutlich.

Wir lassen nun die Messungsergebnisse von *d*-Weinsäure- und Traubensäurelösungen in Wasser folgen. In der Tabelle bedeuten die vorgesetzten Buchstaben *W* und *T* die beiden Säuren; unter Δ steht diesmal der Unterschied in den inneren Reibungen der beiden Lösungen und unter Δ_1 dieselbe Größe in Prozenten.

	Proz.	<i>t</i> in Grad	<i>d</i>	η	Δ	Δ_1
<i>W</i>	14,28	20	1,0682	0,01428	0,00053	3,9
<i>T</i>	14,28	20	1,0603	0,01375		
<i>W</i>	7,69	20	1,0356	0,01227	0,00035	2,9
<i>T</i>	7,69	20	1,0304	0,01192		
<i>W</i>	21,73	30	1,1013	0,01405	0,00111	8,6
<i>T</i>	21,73	30	1,0894	0,01294		
<i>W</i>	21,73	40	1,0964	0,01127	0,00074	7,0
<i>T</i>	21,73	40	1,0838	0,01053		
<i>W</i>	14,28	40	1,0601	0,00915	0,00032	3,6
<i>T</i>	14,28	40	1,0524	0,00883		
<i>W</i>	7,69	40	1,0288	0,00789	0,00000	0,0
<i>T</i>	7,69	40	1,0234	0,00789		
<i>W</i>	21,73	60	1,0853	0,00785	0,00048	6,5
<i>T</i>	21,73	60	1,0738	0,00737		
<i>W</i>	14,28	60	1,0496	0,00648	0,00020	3,2
<i>T</i>	14,28	60	1,0422	0,00628		
<i>W</i>	7,69	60	1,0198	0,00566	-0,00015	-2,6
<i>T</i>	7,69	60	1,0153	0,00581		

Die Viscositäten der Wein- und Traubensäurelösungen sind im allgemeinen verschieden, ein Resultat, das sich im großen ganzen mit früheren Angaben, z. B. von DUNSTAN und THOLE¹⁾ und PULVERMACHER²⁾ deckt. Im einzelnen liefern unsere Versuche aber doch ein sehr merkwürdiges Ergebnis: Bei den beiden höheren Konzentrationen (14,28 und 21,73%) liegt bei allen Temperaturen die innere Reibung der aktiven Form über derjenigen der Razemform; dagegen ist bei der geringsten Konzentration (7,69%) das Verhältnis zwar bei 20° noch das gleiche; bei 40° aber sind beide Viscositäten gleich, und bei 60° ist die der Traubensäurelösung größer als bei der Weinsäurelösung.

Schließlich haben wir noch die wäßrigen Lösungen von *l*-Äpfelsäure und *dl*-Äpfelsäure studiert. Die *l*-Äpfelsäure ist so hygroskopisch, daß sich ihre Lösungen nicht genau durch Einwägen herstellen lassen; wir haben die Konzentrationen daher titrimetrisch bestimmt. — In der Zusammenstellung sind die beiden Formen der Äpfelsäure durch die vorgeschriebenen Buchstaben *dl* und *l* gekennzeichnet.

	Proz.	<i>t</i> in Grad	<i>d</i>	η	<i>A</i>	<i>A</i> ₁
<i>l</i>	27,18	20	1,1124	0,02021		
<i>dl</i>	27,18	20	1,1123	0,02027	0,00006	0,3
<i>l</i>	13,59	20	1,0580	0,01383		
<i>dl</i>	13,59	20	1,0583	0,01386	0,00003	0,2
<i>l</i>	6,80	20	1,0299	0,01162		
<i>dl</i>	6,80	20	1,0297	0,01162	0,00000	0,0
<i>l</i>	27,18	40	1,1021	0,01251		
<i>dl</i>	27,18	40	1,1022	0,01252	0,00001	0,1
<i>l</i>	13,59	40	1,0494	0,00886		
<i>dl</i>	13,59	40	1,0496	0,00886	0,00000	0,0
<i>l</i>	6,80	40	1,0228	0,00757		
<i>dl</i>	6,80	40	1,0232	0,00757	0,00000	0,0
<i>l</i>	27,18	60	1,0903	0,00865		
<i>dl</i>	27,18	60	1,0901	0,00864	-0,00001	0,1
<i>l</i>	13,59	60	1,0398	0,00630		
<i>dl</i>	13,59	60	1,0400	0,00629	-0,00001	0,1
<i>l</i>	6,80	60	1,0128	0,00544		
<i>dl</i>	6,80	60	1,0123	0,00544	0,00000	0,0

Der Unterschied in den Viscositäten bei der aktiven und der Razemform ist so gering, daß er meist gar nicht mehr zu konstatieren ist. DUNSTAN und THOLE (l. c.) haben größere Differenzen gefunden, aber wir möchten aus der Tatsache, daß der Schmelzpunkt ihrer *l*-Äpfelsäure um 3° unter dem der reinen liegt, schließen, daß die

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 93 (1908), 1817.

²⁾ Dissertation, Breslau 1920.

von ihnen verwendete *l*-Äpfelsäure Verunreinigungen enthielt. Dagegen entspricht der Schmelzpunkt der von uns gebrauchten *l*-Äpfelsäure mit 131° den genauesten Angaben der Literatur.

5. Viscositäten einiger wäßriger Salzlösungen.

Nach der bereits vorher erwähnten Theorie von TAMMANN über die Viscosität von wäßrigen Salzlösungen zeigt das zweite Glied der Viscositätsbeeinflussung — der eigentliche Salzfaktor — bei wasserfreien Salzen eine lineare, die Viscosität senkende Abhängigkeit und bei wasserhaltigen eine parabolisch steigernde. Diese Zweiteilung der Salze gab uns Veranlassung, noch die Viscosität der wäßrigen Lösungen von zwei Salzen zu studieren, von denen das eine bei der Versuchstemperatur ein ausgesprochen kristallwasserhaltiges ist, während das andere kein Kristallhydrat bildet. Als Beispiel des

1 Mol NaCl auf	d	$\eta_{\text{gef.}}$	$\eta_{\text{ber.}}$	Δ	Δ_1
Natriumchloridlösungen.					
10 Mole Wasser	1,1874	0,01856	—	—	—
11 " "	1,1730	0,01731	0,01778	0,00047	2,7
12 " "	1,1607	0,01640	0,01710	0,00070	4,2
13 " "	1,1499	0,01557	0,01649	0,00092	5,9
14 " "	1,1403	0,01503	0,01595	0,00092	6,0
15 " "	1,1326	0,01458	0,01546	0,00088	6,0
16 " "	1,1250	0,01418	0,01502	0,00084	5,9
17 " "	1,1187	0,01382	0,01461	0,00079	5,7
18 " "	1,1131	0,01354	0,01424	0,00070	5,2
19 " "	1,1077	0,01329	0,01390	0,00061	4,8
20 " "	1,1029	0,01307	0,01358	0,00051	3,9
21 " "	1,0983	0,01288	0,01328	0,00040	3,1
22 " "	1,0944	0,01271	0,01301	0,00030	2,3
23 " "	1,0904	0,01256	0,01275	0,00019	1,5
24 " "	1,0870	0,01241	0,01251	0,00010	0,8
25 " "	1,0838	0,01228	—	—	—
Magnesiumchloridlösungen.					
1 Mol MgCl ₂ auf					
12 Mole Wasser	1,2880	0,07356	—	—	—
13 " "	1,2723	0,06246	0,06503	0,00257	3,9
14 " "	1,2547	0,05267	0,05801	0,00534	10,1
15 " "	1,2395	0,04590	0,05216	0,00626	13,6
16 " "	1,2265	0,04092	0,04722	0,00630	15,4
17 " "	1,2150	0,03726	0,04300	0,00574	15,4
18 " "	1,2057	0,03455	0,03937	0,00482	14,0
19 " "	1,1953	0,03195	0,03622	0,00427	13,3
20 " "	1,1848	0,02945	0,03447	0,00502	17,0
21 " "	1,1780	0,02808	0,03105	0,00297	10,5
22 " "	1,1709	0,02668	0,02889	0,00221	8,3
23 " "	1,1655	0,02568	0,02604	0,00036	1,1
24 " "	1,1600	0,02473	0,02527	0,00054	1,9
25 " "	1,1537	0,02373	—	—	—

kristallwasserhaltigen Typus wählten wir Magnesiumchlorid und als Beispiel des kristallwasserfreien Natriumchlorid. Beide Salze waren von KAHLBAUM als rein zur Analyse bezogen. Das Natriumchlorid wurde vor seiner Verwendung zwecks völliger Trocknung in einer Platinschale gegläht und dann in entsprechenden Mengen zur Wägung gebracht. Bei dem hygroskopischen Magnesiumchlorid wurden die Konzentrationen der Lösungen durch Titration des Chlorgehalts mittels Silbernitratlösung bestimmt. Die Lösungen wurden derart hergestellt, daß die höchste Natriumchloridkonzentration eine solche war, wo 1 Mol NaCl auf 10 Mole Wasser kam; die weiteren Verdünnungen unterschieden sich um je 1 Mol Wasser bis zur niedrigsten Konzentration von 25 Molen Wasser. Analog betrugen bei dem Magnesiumchlorid die Konzentrationen 1 Mol MgCl_2 auf 12—25 Mole Wasser. — Die Bestimmungen der inneren Reibung wurden bei 20° ausgeführt.

In der Literatur sind natürlich bereits Messungen der Viskosität von NaCl- und MgCl_2 -Lösungen bekannt, aber nicht in der vorstehenden Form.

Wie zu erwarten, nehmen in beiden Fällen die inneren Reibungen mit wachsendem Wassergehalt ab, aber die Abnahme ist graduell sehr verschieden. Zwischen der höchsten und niedrigsten NaCl-Konzentration beträgt der Unterschied etwa 50%, bei den Magnesiumsalzlösungen ist er reichlich 200%.

Wir haben weiterhin versucht, den Gang der inneren Reibungen in Abhängigkeit vom Wassergehalt durch eine Gleichung von der Form

$$\frac{1}{x} = k y^n$$

darzustellen, wo x die Molzahl Wasser und y die innere Reibung bedeuten und n und k zwei Konstanten sind. Wenn man aus den höchst und niedrigst konzentrierten Lösungen k und n berechnet, so findet man für die NaCl-Lösungen

$$\frac{1}{x} = 693,4 y^{2,2184}$$

und für die MgCl_2 -Lösungen

$$\frac{1}{x} = 0,4529 y^{0,6487}.$$

Die in den Tabellen angeführten berechneten Viskositäten stimmen nun mit den gefundenen gewiß nicht überein; aber bei den

Kochsalzlösungen sind die Differenzen zwischen den beiden Reihen immerhin nur so klein, daß der Gang der inneren Reibungen der gegebenen Formel angenähert erscheint; bei den Magnesiumsalzlösungen sind dagegen die Unterschiede zwischen berechneten und gefundenen Werten sehr viel größer und von einer Brauchbarkeit der angewendeten Formel kann daher wohl keine Rede sein.

Es muß Gegenstand weiterer Untersuchungen bleiben, zu prüfen, ob sich diese Verhältnisse bei anderen kristallwasserhaltigen und kristallwasserfreien Salzen wiederholen und ob sie sich mit der TAMMANN'schen Theorie in einfache Beziehung bringen lassen.

Bei Ausführung der Versuche haben wir Apparate benutzt, die uns die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt hatte.

Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung des chemischen Instituts, den 2. Dezember 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Dezember 1927.

Verdampfungswärme und Molekelanzahl.

Von W. HERZ.

Nachdem ich vor kurzem festgestellt habe¹⁾, daß zwischen der Veränderung der inneren Reibung einer Flüssigkeit mit der Temperatur und der entsprechenden Veränderung der Molekelanzahl in der Volumeinheit eine einfache Relation besteht, lag es nahe, nach ähnlichen Zusammenhängen zwischen Molekelzahl und anderen Flüssigkeitseigenschaften zu suchen. Zunächst möchte ich über eine Beziehung zwischen der Molekelanzahl und der Verdampfungswärme berichten: die Quadratwurzeln aus den Verdampfungswärmen ändern sich mit der Temperatur nahezu ebenso, wie die Molekelanzahlen in der Raumeinheit. Die in den nachfolgenden Tabellen benutzten Verdampfungswärmen und Dichten sind den LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL'schen Tabellen und den Untersuchungen von YOUNG²⁾ entnommen. Es bedeuten M die Molgewichte, t die Celsiustemperaturen, L die Verdampfungswärmen pro Gramm, d die Dichten und z die Molekelanzahlen im Kubikzentimeter (erhalten durch Division der AVOGADRO'schen Zahl $6,06 \cdot 10^{23}$ durch das Molvolum). Die letzte Kolumne $Z: \sqrt{L}$ belegt die Richtigkeit der oben ausgesprochenen Regelmäßigkeit.

Benzol, M 78,048.

t°	L	d	$M: d$	Z	\sqrt{L}	$Z: \sqrt{L}$
70	96,70	0,8248	94,63	$6,404 \cdot 10^{21}$	9,834	$6,512 \cdot 10^{20}$
90	93,61	0,8041	97,06	6,244	9,675	6,454
110	89,11	0,7809	99,95	6,063	9,440	6,423
130	84,74	0,7568	103,13	5,876	9,206	6,383
150	80,75	0,7310	106,77	5,676	8,986	6,316
170	76,68	0,7043	110,82	5,468	8,757	6,244
190	71,76	0,6758	115,49	5,247	8,471	6,194
210	65,87	0,6432	121,34	4,994	8,116	6,153
230	58,37	0,6065	128,69	4,709	7,640	6,164
250	49,49	0,5609	139,15	4,355	7,033	6,192
270	36,79	0,4984	156,60	3,870	6,066	6,380
280	27,43	0,4514	172,90	3,505	5,237	6,693

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 168 (1927), 89.²⁾ *Dubl. Proc. N. S.* 12 (1910), 374.

Betrachtet man die Reihe $Z:\sqrt{L}$ genauer, so findet man, daß sie trotz recht angenäherter Konstanz einen regelmäßigen Gang zeigt, indem die Zahlen zuerst allmählich etwas sinken und dann ebenso wieder ein wenig ansteigen. Die Molekelanzahlen nehmen also bei niedrigen Temperaturen schneller ab als die Quadratwurzeln aus den Verdampfungswärmen, und bei höheren Temperaturen liegen die Verhältnisse umgekehrt. Obgleich die Abweichungen von der Konstanz nur gering sind, so können sie doch kein Zufall sein, denn ich habe sie bei allen entsprechenden Rechnungen über die Verdampfungswärmen und ihr Verhältnis zu den Molekelanzahlen normaler Flüssigkeiten wiedergefunden. Aus Gründen der Platzersparnis will ich meine Ergebnisse hier nicht ausführlich wiedergeben, denn sie gestalten sich alle genau so, wie es die Tabelle des Benzols zeigt; ich möchte nur bemerken, daß sich meine Feststellungen auf Hexan, Heptan, Octan, Ester, Zinntetrachlorid und Kohlenstofftetrachlorid erstrecken.

Auch bei assoziierten Flüssigkeiten habe ich diese Regelmäßigkeit nachgeprüft, und ich will als Beispiele dafür die Tabellen über Äthylalkohol und Wasser mitteilen.

t°	L	d	$M:d$	Z	\sqrt{L}	$Z:\sqrt{L}$
-------------	-----	-----	-------	-----	------------	--------------

Äthylalkohol, M 46,048.

0	220,9	0,80625	57,11	$10,61 \cdot 10^{21}$	14,86	$7,140 \cdot 10^{20}$
20	220,6	0,7894	58,33	10,39	14,85	6,997
40	218,7	0,7722	59,63	10,16	14,79	6,870
60	213,4	0,7541	61,06	9,925	14,61	6,793
80	206,4	0,7348	62,67	9,670	14,37	6,729
100	197,1	0,7157	64,34	9,419	14,04	6,709
120	184,2	0,6925	66,49	9,114	13,57	6,716
140	171,1	0,6631	69,44	8,727	13,08	6,672
160	156,9	0,6329	72,76	8,329	12,53	6,647
180	139,2	0,5984	76,95	7,875	11,80	6,674
200	116,6	0,5568	82,70	7,328	10,80	6,785
220	88,2	0,4958	92,88	6,525	9,392	6,947

Wasser, M 18,016

0	594,8	0,9999	18,02	$33,63 \cdot 10^{21}$	24,39	$13,79 \cdot 10^{20}$
20	585,3	0,9982	18,05	33,57	24,19	13,88
30	579,8	0,9957	18,09	33,50	24,08	13,91
40	574,5	0,9922	18,16	33,37	23,97	13,92
60	563,4	0,9832	18,32	33,08	23,74	13,93
80	551,6	0,9718	18,54	32,69	23,49	13,92
100	539,1	0,9584	18,80	32,23	23,22	13,88
120	525,8	0,9434	19,10	31,73	22,93	13,84
140	511,4	0,9264	19,45	31,16	22,61	13,78
160	497,0	0,9075	19,85	30,53	22,29	13,70
180	482,7	0,8866	20,32	29,82	21,97	13,57

Man sieht, daß die Quotienten $Z:\sqrt{L}$ etwa im gleichen Maße konstant sind, wie dies vorher beim Benzol ausgeführt worden ist, und so fügen sich diese assoziierten Flüssigkeiten der von mir gefundenen Regelmäßigkeit in ähnlicher Weise wie die nicht assoziierten; nur zeigen die Zahlen der letzten Kolumne beim Wasser — umgekehrt wie bei den anderen Fällen — zuerst eine gering steigende und dann fallende Tendenz.

Bei einigen verflüssigten Gasen habe ich aber keine Konstanz, sondern nur einen reglmäßigen, wenn auch nicht starken, so doch deutlichen Gang der Quotienten $Z:\sqrt{L}$ nachweisen können; ich habe die Ergebnisse für Ammoniak, Sauerstoff und Stickstoff berechnet, will mich aber damit begnügen, nur die Zahlen für Ammoniak anzugeben.

Ammoniak, M 17,032.

t°	L	d	$M:d$	Z	\sqrt{L}	$Z:\sqrt{L}$
— 45	334,9	0,6895	24,70	$24,53 \cdot 10^{21}$	18,30	$13,40 \cdot 10^{20}$
— 40	331,7	0,6835	24,92	24,32	18,21	13,36
— 20	317,6	0,6593	25,83	23,46	17,82	13,16
0	301,8	0,6341	26,86	22,56	17,37	12,99
20	283,8	0,6067	28,07	21,59	16,85	12,81
40	263,1	0,5756	29,59	20,48	16,22	12,63
55	245,1	0,5495	30,99	19,55	15,66	12,48

Vielleicht liegt die Tatsache, daß hier nur der fallende Gang erscheint, daran, daß das bekannte Tatsachenmaterial bei den verflüssigten Gasen beschränkter ist und sich nur über ein geringeres Temperaturintervall erstreckt.

Abschließend kann aber jedenfalls gesagt werden, daß bei nicht assoziierten und auch manchen assoziierten Flüssigkeiten die Quadratwurzeln aus den Verdampfungswärmen sich mit der Temperatur nahezu in gleichem Maße verändern wie die Anzahlen der Molekeln in der Raumeinheit.

Zwischen der Verdampfungswärme beim normalen Siedepunkte und der dazugehörigen Molekelanzahl ergibt sich schließlich auch noch eine einfache Beziehung für eine Anzahl organischer Verbindungen. Es zeigt sich nämlich, daß bei Kohlenwasserstoffen und Estern die Quadratwurzeln aus den Molekelanzahlen beim Siedepunkt dividiert durch die Verdampfungswärmen nahezu konstant sind. — Im nachfolgenden bedeuten L , und d , Verdampfungswärme und Dichte beim Siedepunkte.

	M	L_s	d_s	$M:d_s$	Z	$\sqrt[2]{Z}$	$\sqrt[2]{Z}:L_s$
Benzol	78,08	92,9	0,8145	95,86	$6,322 \cdot 10^{21}$	$7,951 \cdot 10^{10}$	$8,56 \cdot 10^8$
Toluol	92,10	86,8	0,7780	118,36	5,119	7,155	8,24
m-Xylol	106,12	81,3	0,7572	140,15	4,324	6,576	8,09
Mesitylen	120,14	74,4	0,7372	162,96	3,719	6,098	8,20
Cymol	134,16	66,3	0,7248	185,10	3,274	5,722	8,63
Pentan	72,10	85,0	0,6082	118,55	5,112	7,150	8,41
Hexan	86,11	79,4	0,6112	140,89	4,301	6,558	8,26
Heptan	100,13	74,0	0,6143	163,00	3,718	6,098	8,24
Octan	114,14	70,8	0,6108	186,87	3,243	5,695	8,04
Methylformiat . .	60,04	110,1	0,9566	62,76	9,656	9,826	8,92
Methylacetat . .	74,06	98,6	0,8800	84,16	7,200	8,485	8,61
Methylpropionat	88,08	89,0	0,8408	104,76	5,785	7,606	8,55
Methylbutyrat . .	102,10	79,7	0,8056	126,74	4,781	6,915	8,68

Bei assoziierten Verbindungen (Alkoholen, Fettsäuren) trifft die Konstanz von $\sqrt[2]{Z}:L$ nicht mehr zu; es ergeben sich sowohl andere (von etwa 8,5 abweichende) Zahlen, als auch erheblich untereinander verschiedene Werte. Zweifellos liegt diese Erscheinung an der verschieden großen Assoziation bei den einzelnen Stoffen, denn je nach ihren wechselnden Assoziationsgraden müßten immer verschiedene Vielfache des normalen Molgewichtes eingesetzt werden.

Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, 2. Dez. 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Dezember 1927.

Die einfachste Methode der Darstellung polynärer Systeme auf der Ebene.

(Schluß).¹⁾

Von WARTAN N. LODOČNIKOW.²⁾

Mit 20 Figuren im Text.

Von den einfachsten Diagrammen des quaternären Gleichgewichts mit drei flüssigen und bloß einer festen Phase ausgehend³⁾, ist es leicht, im voraus den Charakter aller möglichen Diagramme festzustellen, welche sich bei Bildung von Vereinigungen zwischen S und den Flüssigkeiten M , W und A ergeben. Da wir im voraus den Charakter solcher Diagramme kennen, können wir leicht die Resultate verfolgen, die sich tatsächlich bei Untersuchung eines solchen Systems ergeben — die Möglichkeit und Leichtigkeit solch einer Kontrolle stellt gerade auch eine der wichtigsten Eigenschaften der graphischen Darstellung dar. Eben deswegen wird weiter unten dargestellt, welche Komplikationen im einfachsten Fall des quaternären Gleichgewichts mit drei festen Phasen eingeführt werden und von welchem Charakter die sich hierbei ergebenden Diagramme sein sollen (vgl. Fig. 15 mit Fig. 16—19). Die Frage ist im russischen Original der vorliegenden Arbeit gründlicher ausgearbeitet. Hier aber sehe ich mich gezwungen, mich auf das Notwendigste zu beschränken.

b) Zwei feste Komponenten U und Z und drei feste Phasen: U , Z und deren Verbindung $V = Z \cdot n U$.

In diesem System — es wird uns weiterhin notwendig sein — müssen wir folgende Gleichgewichte haben (Fig. 13):

Gesättigte Lösungen aus zwei Komponenten: 1. $Z + W$ werden durch den Vektor ' $w w$ ' dargestellt; 2. $Z + A$ durch den Punkt a ;

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 151 (1926), 185.

²⁾ Aus dem Russischen ins Deutsche übertragen von J. PINSKER-Berlin.

³⁾ Vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. 151 (1927), 196, Fig. 6.

3. $U + W$ durch den Vektor $u'u$ und 4. $U + A$ durch den Punkt a_1 .

Lösungen aus drei Komponenten: 5. $Z + A + W$ durch Vektoren, deren linke Punkte auf der Geraden $w'a$ und die rechten auf der Kurve $'wa$ liegen (dies wird auf der rechten Hälfte des Diagramms durch den Ausdruck: „die Vektoren $'wa - w'a$ “ angedeutet); 6. $U + A + W$ durch Vektoren, die auf der Basis des Quadrats liegen (Komponente Z ist nicht vorhanden); ihre linken Enden sind Punkte zwischen a_1 und u' , und die rechten Enden sind Punkte zwischen a_1 und u . Auf dem Diagramm ist auch die Kurve $a_1 k$ aufgetragen,

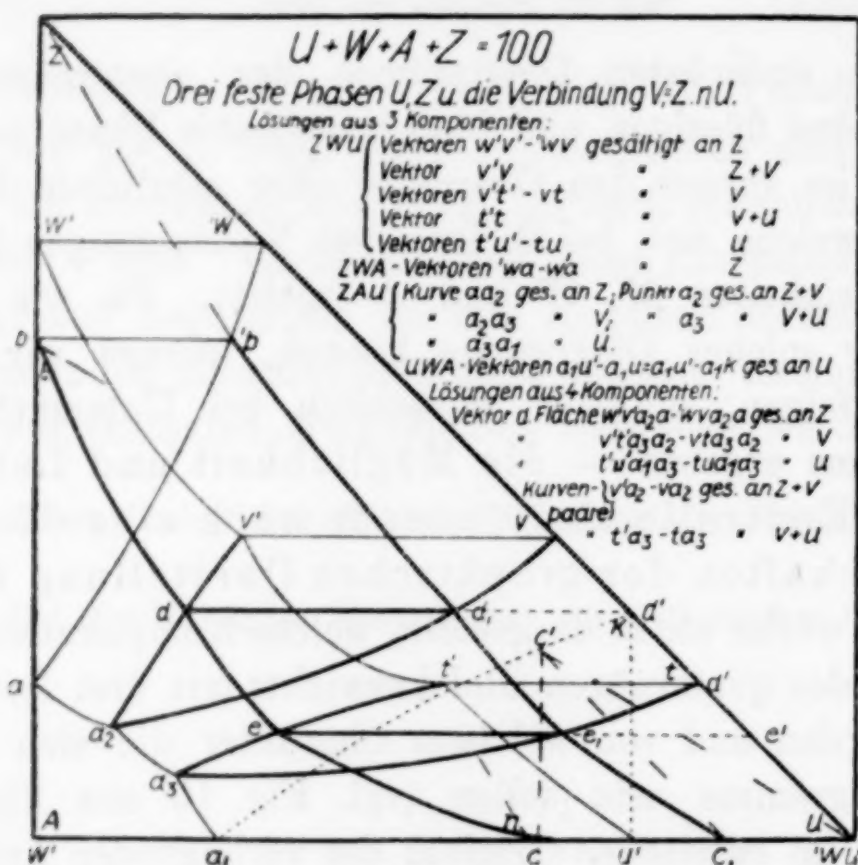


Fig. 13.

die man durch die Verbindung der rechten Punkte aller dieser Vektoren erhält, wenn man letztere in vertikaler Richtung um ihre linken Punkte dreht (alles dies ist auf der rechten Hälfte des Diagramms durch den Ausdruck „Vektoren $a_1 u' - a_1 u = a_1 u' - a_1 k$ “ angedeutet); 7. Lösungen $U + W + Z$, an Z gesättigt, durch Vektoren, deren linke Punkte auf der Kurve $w'v'$ und deren rechte auf der Diagonalen zwischen $'w$ und v liegen; 8. Lösung $U + W + Z$, an $Z + V$ gesättigte, durch den Vektor $v'v$; 9. Lösungen $U + W + Z$, an die Verbindung V gesättigte, durch Vektoren, deren linke Punkte auf der Kurve $v't'$ und deren rechte auf der Diagonalen zwischen v und t liegen, d. h. die Vektoren $v't' - vt$; 10. Lösung $U + W + Z$, an $V + U$ gesättigte, durch den Vektor $t't$; 11. Lö-

sungen $U + W + Z$, an U gesättigt, durch die Vektoren $t'u' - tu$; 12. Lösungen $U + A + Z$, an Z gesättigt, durch die Punkte der Kurve aa_2 ; 13. Lösung $U + A + Z$, an $Z + V$ gesättigt, durch den Punkt a_2 ; 14. an V gesättigt durch die Punkte a_2a_3 ; 15. an $V + U$ gesättigt, durch den Punkt a_3 und 16. Lösungen $U + A + Z$, an U gesättigt, durch die Punkte der Kurve a_3a_1 .

Lösungen aus vier Komponenten: 17. an Z gesättigte durch Vektoren, deren linke Endpunkte innerhalb des Flächenstücks $w'v'a_2a$ und deren rechte Endpunkte innerhalb $'wva_2a$ liegen (auf dem Diagramm ist dies durch den Ausdruck „Vektoren der Fläche $w'v'a_2a$ — der Fläche $'wva_2a$ “ angedeutet); solche Lösungen gibt es folglich ∞^2 , was auch im allgemeinen Falle sein muß, weil hier $f = 4 - 2 = 2$ ist; 18. an $Z + V$ gesättigte, deren Zahl ($f = 4 - 3 = 1$) ∞^1 ist, durch Vektoren, deren linke Punkte auf der Kurve $v'a_2$ und deren rechte auf der Kurve va_2 liegen (auf dem Diagramm angedeutet durch „das Kurvenpaar $v'a_2 - va_2$ “); 19. an V gesättigte, deren Zahl ∞^2 ($f = 4 - 2 = 2$) ist, durch Vektoren, deren linke Enden innerhalb der Fläche $v't'a_3a_2$ und die rechten innerhalb der Fläche $vt'a_3a_2$ liegen (auf dem Diagramm angedeutet: „Vektoren der Fläche $v't'a_3a_2$ — der Fläche $vt'a_3a_2$ “); 20. an $V + U$ gesättigte, deren Zahl ∞^1 ist, durch die Vektoren des Kurvenpaares $t'a_3 - ta_3$ und 21. an U gesättigte, deren Zahl ∞^2 ist, durch die Vektoren der Fläche $t'u'a_1a_3 - tua_1a_3$.

Auf dem Diagramm ist noch das Kurvenpaar $bdec - 'bd_1e_1c_1$ aufgezeichnet, welche die linken und rechten Enden der Vektoren angibt, die sämtliche quaternäre gesättigte Lösungen, bei denen $W:A = 3:2$ ist, darstellen.

Als äußerste Vektoren des Paares $bdec - 'bd_1e_1c_1$ müssen offenbar sozusagen extreme quaternäre Lösungen sein, die einerseits die feste Substanz U nicht enthalten, andererseits die feste Substanz Z , d. h. die ternären gesättigten Lösungen $W + A + Z$ und $U + W + A$. Der Vektor der Lösung $W + A + Z$, den Komponenten U nicht enthaltend, muß seinen linken Punkt auf der Seite des Quadrats AZ haben (vgl. die Vektoren 7 — 7 und 8 — 8 der Fig. 4 dieser Zeitschrift Bd. 151, S. 190), den linken Punkt jedoch auf der Kurve $'wa$ der ternären gesättigten Lösungen $W + A + Z$. Außerdem müssen wir für diesen Vektor $W:A = 3:2$ laut Bedingung haben. Der geometrische Ort der Lösungen $W:A = 3:2$ befindet sich auf dem Strahl Zn , welcher aus der Ecke Z des Quadrats zum Punkte n der entgegengesetzten Seite gezogen wird,

die so gelegen ist, daß $An:nU = 3:2$ (bei Seite $AU = 100$ mm, muß der Abschnitt An gleich sein $\frac{100}{3+2} \cdot 3 = 60$ mm). Wenn wir Z mit n durch einen Strahl verbinden, so erhalten wir, folglich, beim Durchschneiden desselben der Kurve $'wa$ den Punkt $'b$ des gesuchten Vektors, und, demgemäß, den Vektor $'bb$ selbst. Um den anderen äußersten Vektor $U + W + A$ mit $W:A = 3:2$ zu erhalten, wollen wir den Strahl Ul aus der Ecke U zum Punkte l der entgegengesetzten Seite ziehen, wobei die letztere so gelegen ist, daß $Al:lZ = 3:2$ ergibt. Beim Durchkreuzen dieses Strahls mit der punktierten Kurve a_1k erhalten wir den Punkt c' . Letzterer stellt den rechten Punkt des gesuchten Vektors dar, wenn man ihn vertikal bei seinem linken Punkte richtet. Indem man also aus c' die Geraden $c'c \perp AU$ und $c'e_1 \parallel UZ$ zieht, findet man den zweiten äußersten Vektor CC_1 . Die äußersten Vektoren des Paares $bdec - bd_1e_1c_1$ sind somit gefunden.

Wir wollen nun die Vektoren dd_1 (gesättigt an $Z + V$) und ee_1 (gesättigt an $V + U$) der quaternären Lösungen mit demselben Verhältnis $W:A$, d. h. $dd_1:d_1d' = ee_1:e_1e' = 3:2$, bestimmen. Nach dem Theorem über die Ähnlichkeit von Isothermen¹⁾ muß das Kurvenpaar $bdec - 'bd_1e_1c_1$ nach demselben Typus konstruiert sein wie die Kurven $w'v't'u'$ und $a_2a_3a_1$, d. h. ähnlich wie letztere muß aus drei Paar Zweige mit zwei Knickpunkten, ähnlich a_2, a_3 und v', t' bestehen. Die äußersten Vektoren $'bb$ und cc_1 , sowie die Knickpunktvektoren dd_1 und ee_1 sind schon von uns bestimmt worden. Es bleiben noch einige quaternäre Lösungen zu ermitteln, die das Verhältnis $W:A = 3:2$ aufweisen und an Z bzw. $(Z + V)$ und U gesättigt sind, um die Möglichkeit zu haben, mit kleinerer oder größerer Genauigkeit dieses Kurvenpaar zu erhalten. Auf dem Diagramm ist nur ein Paar $bdec - 'bd_1e_1c_1$ quaternär gesättigter Lösungen mit dem bestimmten Verhältnis $W:A$ gegeben. Dieses Paar allein bestimmt sämtliche derartige quaternäre Lösungen fast mit der gleichen Genauigkeit, wie die lediglich nach drei zwischen w' und v' , v' und t' , t' und u' liegenden Punkten konstruierte Kurve

¹⁾ „Zwei Stoffe geben in allen Lösungsmitteln, in denen keine Entmischung eintritt und mit denen sie keine feste Verbindungen ausscheiden, immer ähnliche Isothermen. Diese bestehen also immer aus denselben Sättigungskurven, welche sich im stabilen wie im metastabilen Teil in derselben Reihenfolge aneinander schließen, so daß demselben Typus zugehören.“ *Z. phys. Chem.* 65 (1909), 560.

$w'v't'u'$ für ternäre Lösungen, die letzteren bestimmen würde. Es ist daher klar, daß, je mehr Paare man bestimmt, die dem obigen analog sind, aber ein anderes Verhältnis $W:A$ haben, um so genauer die graphische Ermittlung aller übrigen quaternären Lösungen wird.

c) Das System: $\text{AgNO}_3\text{--NH}_4\text{NO}_3\text{--Wasser--Alkohol C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Als konkretes Beispiel für den oben betrachteten Fall quaternärer Gleichgewichte wollen wir das System Silbernitrat AgNO_3 , Ammoniumnitrat NH_4NO_3 , Wasser und Äthylalkohol (bei 30° und Atmosphärendruck) anführen. In diesem von F. A. G. SCHREINEMAKERS¹⁾ untersuchten System haben wir zwei feste Substanzen, $\text{AgNO}_3 = U$ und $\text{NH}_4\text{NO}_3 = Z$, die das Doppelsalz $\text{AgNH}_4(\text{NO}_3)_2$ bilden, und zwei flüssige Substanzen, Wasser = W und Alkohol = A , die sich in allen Verhältnissen mischen.

Ordnet man daher die Komponenten genau so wie beim Diagramm Fig. 13, so erhält man ein Diagramm von demselben Charakter wie das erstere.²⁾ Der Maßstab des Diagramms (Fig. 14, Tafel 1), das die Isotherme dieses Systems darstellt, ist so gewählt, daß ein Gewichtsprozent der Substanz 2 mm entspricht. Die Wahl des Maßstabs bei der graphischen Darstellung spielt eine sehr wichtige Rolle, wenn die Diagramme, wie in betreffendem Falle, nicht bloß für die Anschaulichkeit dienen sollen. Der Maßstab muß sich der Genauigkeit der erhaltenen Zahlenwerte anpassen, damit das Diagramm als Kontrolle dieser benutzt werden kann. Wie aus den in der erwähnten Arbeit von SCHREINEMAKER's angeführten Tabellen³⁾ ersichtlich, ist die Genauigkeit der Analysen verschieden und beträgt im Mittel etwa 0,2 Gewichtsprocente (vgl. z. B. die Nummern 12, 13 und 14 der Tabelle 8, l. c., S. 572), was der Genauigkeit unseres Diagramms, auf dem man $\frac{1}{2}$ mm, d. h. 0,25 Gewichtsprocente mit Leichtigkeit ablesen kann, vollkommen entspricht. Sämtliche Daten, nach denen das Diagramm konstruiert ist, sind auf der rechten Hälfte des Quadrats des Diagramms angeführt, und jeder Punkt ist mit einer Genauigkeit von 0,25% ($\frac{1}{2}$ mm) gezeichnet.

¹⁾ Z. phys. Chem. 45 (1903), 571—575.

²⁾ Dieser Ausdruck hat den Zweck, wie in dem gegebenen Falle, so auch überall fernerhin anzudeuten, daß die Anzahl einzelner Punkte, Kurven und Zweige, den gleichen Charakter beibehaltend, ein und dieselbe bleibt. Es verändert sich bloß die Lage der Punkte und die Kontur der Kurven.

³⁾ Vgl. l. c. Tabelle 1 (S. 555) und 7—13 (S. 571—575).

Die Vektoren der Kurve '1—10, die der Kurve 'wa Fig. 13 analog ist, geben die Löslichkeit von NH_4NO_3 im Gemische von Wasser und Alkohol an. Wie aus der Lage der Kurve ersichtlich, erfolgt die Abnahme der Löslichkeit von NH_4NO_3 bei steigendem Alkoholgehalt im Gemische etwas langsamer als die Zunahme des Alkoholgehalts, da ja die Kurve '1—10 zur Seite *AZ* des Quadrats konvex ist.

Aus der Kurve '1—10 ist ferner zu ersehen, daß die Lösungen '2, '7 und '9 um $\frac{3}{4}\%$ von dieser abweichen, was wohl auf die Ungenauigkeit der Bestimmung dieser Lösungen zurückzuführen ist, weil die Analysen der nächsten Lösungen '3 und '8 von SCHREINEMAKERS gemacht worden sind und sind mit der Angabe der zweiten Dezimale angeführt.

Die Vektoren der Löslichkeit von AgNO_3 im Alkohol-Wasser-Gemisch liegen, da sie Ammoniumnitrat nicht enthalten, sämtlich auf der Basis des Quadrats. Sie sind angedeutet durch die Vektoren von 11' (der rechte Punkt liegt auf der Diagonalen im Punkte *U*, daher steht der Index rechts von der Ziffer) bis zum Vektor 22—22₁. Alle diese Vektoren geben, wenn man sie durch Drehung um ihre linken Punkte in vertikale Lage bringt, die punktierte Kurve 11—22, die der Kurve $a_1 k$ des Diagramms Fig. 13 analog ist; sie ist aber nicht bis zum Punkte a_1 der letzten Figur gezogen (die entsprechende Analyse fehlt in der Tabelle). Aus der Kurve 11—22 ist wiederum zu ersehen, daß mit Zunahme des Alkoholgehalts in den Lösungen (allmähliche Zunahme der Abstände der Punkte 12, 13 usw. von der Diagonalen) die Löslichkeit von Silbernitrat abnimmt (die Abnahme der Abstände derselben Punkte von der Seite *AZ*) und daß die Löslichkeitsabnahme des AgNO_3 wiederum langsamer erfolgt, da die Kurve 11—22 zur Seite *AU* des Quadrats konvex ist. Ferner ist aus dem Verlaufe dieser Kurve ersichtlich, daß sie einige Knicke besitzt, und zwar einen schwachen Knick zwischen den Punkten 12 und 13 und erhebliche Knicke bei 17 und 19. Die entsprechenden Analysen müssen wohl nachgeprüft werden.

Die Löslichkeit der betreffenden Nitrate in Wasser ist durch die Kurve 1'—35'—...—23'—11' (die rechten Punkte der Vektoren liegen auf der Diagonalen, daher stehen die Indices rechts von den Ziffern) dargestellt, die der Kurve $w'v't'u'$ Fig. 13 analog ist. Die Vektoren 32' und 25' der Knicke geben Lösungen, die an $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ bzw. an $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2 + \text{AgNO}_3$ gesättigt sind. Die Kurve läßt keinen Zweifel an der Richtigkeit der zu ihrer Charak-

terisierung ausgeführten Analysen aufkommen, mit Ausnahme des Punktes 28', der um etwa 0,75% nach rechts verschoben ist. Die Daten für den Punkt 28' müssen wohl nachgeprüft werden.

Für die der Kurve $a a_2 a_3 a_1$ Fig. 13 analoge Löslichkeitskurve der Nitrate in reinem Alkohol liegen keine Analysen vor (es ist nur eine binäre an NH_4NO_3 gesättigte Lösung, Punkt 10, angeführt) und es wird nur angegeben, daß diese Löslichkeit „nicht mehr groß“ ist.

Die quaternären Gleichgewichte werden durch drei Kurvenpaare charakterisiert, die dem Kurvenpaare $b d e c - b d_1 e_1 c_1$, Fig. 13, analog sind. Das Kurvenpaar 15—36—37—38—...—42—3 und $15_1—36_1—37_1—38_1—\dots—42_1—3$ gibt quaternäre gesättigte Lösungen mit einem Gehalt von 41,8% Alkohol und 58,2% Wasser, d. h. Lösungen mit dem Verhältnis $A:W = 418:582$. Die analysierten Lösungen sind auf dem Diagramm als Vektoren aufgetragen; alle übrigen findet man mit größerer oder geringerer Genauigkeit, indem man die linken und rechten Punkte der Vektoren, die auf einer Horizontalen liegen, verbindet. Das Kurvenpaar besteht, wie nach dem Theorem über die Ähnlichkeit der Isothermen zu erwarten war, aus drei Paaren von Zweigen: die Zweige 3—41 und $3_1—41_1$ geben die Löslichkeit von NH_4NO_3 , der Vektor 41—41₁ die Löslichkeit des Gemisches von NH_4NO_3 mit dem Doppelsalz; die Zweige 41—40—39—38 und $41_1—40_1—39_1—38_1$ geben die Löslichkeit des Doppelsalzes, der Vektor 38—38₁ die Löslichkeit des Gemisches des Doppelsalzes mit AgNO_3 und endlich die Zweige 38—37—36—15 und $38_1—37_1—36_1—15_1$ geben quaternäre Lösungen, die nur an AgNO_3 gesättigt sind. Dieses Paar ist auf der rechten Hälfte des Diagramms durch römisch I markiert, und alles das, was eben gesagt wurde, läßt sich mit Leichtigkeit aus der Tabelle 1 ersehen, in der die Nummern der Lösungen wie auch die festen Phasen gegeben sind, mit denen sie gesättigt sind. Die Form des Kurvenpaares I zeigt, daß die Löslichkeit von NH_4NO_3 bei Zugabe von AgNO_3 zuerst sehr langsam sinkt, denn die Zweige 3—42—41 und $3_1—42_1—41_1$ sind sehr schwach zur Horizontalen geneigt. Der Vektor 41—41₁ gibt eine Lösung, die gleichzeitig an NH_4NO_3 und an das Doppelsalz gesättigt ist; die Löslichkeit des letzteren nimmt rascher ab, als die Löslichkeit von NH_4NO_3 , denn die Zweige 41—40—39—38 und $41_1—40_1—39_1—38_1$ sind steiler als 3—42—41 und $3_1—42_1—41_1$ geneigt. Was die Löslichkeit von AgNO_3 betrifft, so bleibt sie bei Verminderung des Gehalts von NH_4NO_3 in der Lösung zuerst unverändert, denn der Teil der Kurve 38—36 ist

nahezu parallel der Seite AZ ; nachher nimmt sie sehr langsam ab. Das Paar I verursacht keine Bedenken; es ist nur hervorzuheben, daß für Lösungen, die an Doppelsalz gesättigt sind, zwischen den Vektoren $39-39_1$ und $41-41_1$, sowie für Lösungen, die an NH_4NO_3 gesättigt sind, die Bestimmungen noch nicht ausreichend sind, um die Teile $39-40-\dots-3$ und $39_1-40_1-\dots-3$ ziemlich genau zu zeichnen, und folglich alle übrigen gesättigten quaternären Lösungen mit dem angegebenen Verhältnis $A:W$ graphisch zu ermitteln.

Das Kurvenpaar II gibt quaternäre Lösungen, die, wie aus dem Diagramm ersichtlich, Wasser und Alkohol im Verhältnis 28,77 zu 71,23 enthalten. Dasselbe besteht, wie Paar I, aus drei Paaren von Zweigen. Das Paar $5-49-48$ und $5-49_1-48_1$ gibt die Löslichkeit von NH_4NO_3 ; das Paar $48-47-46-45$ und $48_1-47_1-46_1-45_1$ gibt Lösungen, die an Doppelsalz gesättigt sind; das Paar $45-44-43-19$ und $45_1-44_1-43_1-19_1$ stellt die Löslichkeit von AgNO_3 dar. Wie aus dem ersten Zweige des Paares ersichtlich, nimmt die Löslichkeit von NH_4NO_3 bei Zugabe von AgNO_3 zu der Lösung zuerst ab (der Vektor $49-49_1$ liegt niedriger als $5-5$), sodann wiederum zu. Ferner enthält Lösung $48-48_1$, die gleichzeitig an NH_4NO_3 und an Doppelsalz gesättigt ist, mehr AgNO_3 (die Abszisse des Punktes 48 ist größer als die des Punktes 49) und auch mehr NH_4NO_3 (die Ordinate des ersten Punktes ist ebenfalls größer als die des zweiten) als die Lösung $49-49_1$. Angesichts der geringen Abnahme der Löslichkeit von NH_4NO_3 bei steigendem Gehalt von AgNO_3 in der Lösung des Paares I erweist sich dieses Verhalten im Paare II als nicht so sehr überraschend, vielmehr, wenn man noch berücksichtigt, daß in dem entsprechenden Zweige ($8-55-54$ und $8-55_1-54_1$) des Paares III die Löslichkeit von NH_4NO_3 bei wachsendem Gehalt von AgNO_3 bereits kontinuierlich zunimmt (die Ordinaten der Kurve $8-55-54$ steigen fortwährend vom Punkte 8 bis zum Punkte 54). Für das zweite Paar müssen unbedingt noch einige Analysen ausgeführt werden, und zwar eine Analyse auf dem Zweige $5-48$ und je eine zwischen den Punkten $47-46$ und $46-45$; erst dann wäre es möglich, sämtliche gesättigten quaternären Lösungen mit dem angegebenen Verhältnis $A:W$ graphisch ziemlich genau zu ermitteln. Ferner sind Kontrollanalysen entweder für 44 oder 43 nötig, weil der entsprechende Zweig einen merklichen Knick aufweist.

Das Kurvenpaar III mit dem Verhältnis $A:W = 913:87$ unterscheidet sich seiner Form nach, wie aus dem Diagramm ersichtlich,

sehr scharf von den beiden ersten. Zwei Paare der oberen Zweige $8-55-54$ und $8-55_1-54_1$, einerseits, und $54-53-52$ und $54_1-53_1-52_1$, andererseits, haben ein normales Aussehen; bei den Zweigen $51-21$ und 51_1-21_1 dagegen beobachten wir folgendes: Ausgehend von der ternären Lösung, die NH_4NO_3 nicht enthält (Vektor $21-21_1$), ist das Zweigpaar, wie die entsprechenden Zweige der Paare I und II, etwas nach rechts gerichtet, d. h. die Löslichkeit von AgNO_3 nimmt bei Zugabe von NH_4NO_3 zuerst etwas zu, bis dicht an die Lösung $51-51_1$, sodann tritt unerwartet die entgegengesetzte Erscheinung auf: beim Übergang zu den Lösungen, die gleichzeitig an AgNO_3 und an Doppelsalz gesättigt sind (Vektor $52-52_1$), dreht sich die Kurve um 180° zurück und bildet so ein stumpfes Beil, das von den Paaren $51-52$ und 51_1-52_1 gebildet ist, wobei der Vektor $52-52_1$ eine nur an AgNO_3 gesättigte Lösung — sie liegt ja auf der Löslichkeitskurve $21-51$ und 21_1-51_1 von AgNO_3 — und eine an dieser und an Doppelsalz gesättigte Lösung angibt. Es ist höchst wahrscheinlich, daß der Teil der Zweige von $52-52_1$ bis zu $51-51_1$ eine labile Phase — Lösungen, die an Silbernitrat übersättigt sind — darstellt. Jedenfalls bedarf diese Erscheinung, die SCHREINEMAKERS merkwürdigerweise mit Stillschweigen übergeht, einer Nachprüfung. Würde man die hierbei gemachten Beobachtungen auf ein Tetraederdiagramm auftragen, so müßte die Fläche quaternärer Gleichgewichte, wie unser Diagramm zeigt, in den entsprechenden Punkten die Form eines geschlossenen Sacks haben; und, allgemein, aus dem Charakter der oberen Zweige der Löslichkeitskurven von NH_4NO_3 geht hervor, daß auch die Löslichkeitsfläche des Ammoniumnitrats keine glatte, sondern eine wellenartige sein muß.

Auf dem Diagramm sind je vier Vektoren, 32, 41, 48, 54 und 25, 38, 45, 52 vorhanden, welche an $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Doppelsalz}$, bzw. an $\text{AgNO}_3 + \text{Doppelsalz}$ gesättigte Lösungen darstellen. Verbindet man die rechten und linken Enden dieser Vektoren durch glatte Kurven, so erhält man zwei den Paaren $v'a_2 - va_2$ und $t'a_3 - ta_3$ Fig. 13¹⁾ analoge Paare, $32'-54$, $32-54_1$ und $25'-52$, $25-52_1$, welche die Löslichkeit der betreffenden Salze darstellen. Würde man diese Paare bis zum Durchschnitt beider Zweige jedes Paares verlängern, so erhielte man Punkte, die den Punkten a_2 und a_3 der Fig. 13 analog

¹⁾ Die den Punkten a_2 und a_3 Fig. 13 analoge Punkte sind in Fig. 14, Tafel 1, wie erwähnt, nicht vorhanden.

sind und die Löslichkeit der Salze in reinem Alkohol angeben. Diese Schnittpunkte werden, wie aus dem Diagramm Fig. 14, Taf. 1, ersichtlich, sehr nahe der Ecke A des Quadrats liegen, was auf die sehr geringe Löslichkeit sowohl der reinen Salze wie deren Verbindungen in absolutem Alkohol hinweist. In Wirklichkeit sind diese Paare auf dem Diagramm nicht verlängert worden, weil noch sehr wenig Daten nicht nur zur Erhaltung der Schnittpunkte, sondern auch zur Zeichnung der Kurven selbst vorliegen. Für das Paar $32'—54$, $32—54_1$, das die Löslichkeit von $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ darstellt, sind mindestens noch zwei Bestimmungen zwischen den Punkten 41, 48 und 48, 54 erforderlich, um die Kurven mit hinreichender Genauigkeit zeichnen zu können. Für das Paar $25'—52$, $25—52_1$ sind mindestens je eine Analyse zwischen den Punkten 38—45 und 45—52 nötig. Nur dann wären wir imstande, die Schnittpunkte der Zweige dieser Paare anzugeben und somit die alkoholischen Lösungen auf indirektem Wege zu ermitteln.

Auf dem Diagramm ist ein Punkt, V , gegeben, der auf der Diagonalen des Quadrats liegt und das Doppelsalz $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ (32% NH_4NO_3 und 68% AgNO_3) darstellt. Verbindet man diesen Punkt mit der Ecke A des Quadrats, so erhält man (vgl. Aufgabe 4, S. 205, Fig. 9)¹⁾ den geometrischen Ort sämtlicher linken Punkte der Vektoren, die quaternäre Lösungen darstellen, in denen das Verhältnis $Z:U$ konstant ist und zwar gleich dem Verhältnis dieser Komponenten im Punkte V , d. h. $Z:U = 32:68 = 0,470$. Die Gerade AV schneidet den Zweig 41—38 fast im Punkte 39 (für diesen Punkt ist in der Tat, vgl. Tabelle 1, Fig. 14, $Z:U = 22,07:46,71 = 0,472$) und den Zweig 48—45 nahe dem Punkte 45. Das sind die linken Punkte der Vektoren, die Lösungen darstellen, die an $\text{AgNH}_4(\text{NO}_3)_2$ gesättigt sind und das Verhältnis $Z:U = 0,470$ aufweisen. Die rechten Punkte lassen sich sofort finden, indem man von den linken Punkten Geraden parallel den Vektoren des Diagramms zieht, bis sie die Zweige $41_1—38_1$ und $48_1—45_1$ schneiden. Es werden sich hierbei Punkte ergeben, von denen einer mit dem Punkte 39_1 fast zusammenfällt und der andere bei 45_1 liegt. Dies zeigt, daß solche Lösungen tatsächlich existieren, die an Doppelsalz gesättigt sind und Z und U in demselben Verhältnis wie im Salze selbst enthalten; mit anderen Worten: das Doppelsalz löst sich ohne Zersetzung sowohl in Lösungen mit dem Verhältnis $A:W = 418:582$

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 151 (1926), 205.

(Paar I) sowie in solchen mit dem Verhältnis $A:W = 7123:2877$ (Paar II) und freilich auch in den Lösungen, bei denen das Verhältnis $A:W$ zwischen diesen Werten liegt, vorausgesetzt, daß die Kurve 25'—52 wirklich die Gestalt besitzt, die ihr zufolge der Angaben der Analysen zukommen würde. Was das Kurvenpaar III betrifft, so schneidet die Gerade AV nicht mehr den Zweig 52—54 der linken Punkte der Lösungen, die an das Doppelsalz gesättigt sind, demzufolge kann das Doppelsalz in solchen Lösungen (d. h. in Lösungen mit $A:W = 913:87$ und $Z:U = 0,470$) nicht existieren und muß in seine Bestandteile zerfallen. Es muß also zwischen den Punkten 45 und 52 eine wäßrig-alkoholische Grenzlösung geben, in der sich das Doppelsalz ohne Zersetzung löst und bei weiterer Steigerung im Gemische des Alkoholgehalts es nicht mehr als solches aufgelöst werden kann. Den linken Punkt X dieser Lösung erhalten wir sofort als den Schnittpunkt der Geraden AV mit der Kurve 25'—52 der linken Punkte der Vektoren, die an das Doppelsalz und an AgNO_3 gesättigt sind; der rechte Punkt X_1 wird auf dem rechten Zweige 25—52₁ liegen, und die gesuchte Grenzlösung wird folglich durch den Vektor XX_1 dargestellt, dem, wie aus dem Diagramm ersichtlich, 19,5% AgNO_3 , 9,2% NH_4NO_3 , 16,7% H_2O und 54,6% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ entsprechen. Hätte man für das Diagramm die oben angegebene Anzahl Lösungen analysiert, so ließe sich die erhaltene Zusammensetzung der Grenzlösung ziemlich genau auf rein graphischem Wege darstellen. Für den gegebenen Fall ist es kaum möglich für die Genauigkeit mehr als 1% einzustehen. Rechnet man das Verhältnis $A:W = 54,6:16,7$ auf 100 um, so findet man, daß die alkoholische Grenzlösung $\frac{100 \cdot 546}{546 + 167} = 76,58\%$ Alkohol und 23,42% Wasser enthält.

Unter Benutzung der vorigen Aufgaben haben wir somit eine konkrete chemische Frage rein graphisch gelöst. Derartige Fragen kommen in der chemischen Praxis bei vielen Untersuchungen vor und mit Hilfe der früher gelösten Aufgaben läßt sich stets die nötige Lösung finden. Dazu ist aber notwendig, die von uns in den 9 Aufgaben¹⁾ angewandten Methoden gut im Gedächtnis einzuprägen.

d) Drei feste Substanzen X , Y und Z und drei feste Phasen X , Y und Z .

Es sei ein quaternäres System gegeben, das aus drei festen Substanzen X , Y , Z besteht, die weder miteinander, noch mit dem

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 151 (1926), 202—213.

vierten flüssigen Körper W Verbindungen bilden. Dieser Fall unterscheidet sich graphisch durch nichts von dem Fall, daß der Körper X unter den Versuchsbedingungen instabil ist und daß sich in der Lösung nur eine Verbindung von X mit W bildet, die irgendeiner Formel $X_1 = X \cdot nW$ entspricht, oder es bilden sich nur Verbindungen X_1 , Y_1 und es können keine festen Phasen X , Y usw. vorkommen, — in allen solchen Fällen sind nur drei feste Phasen möglich. Das Diagramm eines derartigen Systems wird die Gestalt haben, wie es in Fig. 15 dargestellt ist, wo die Reihenfolge der Komponenten wie gewöhnlich auf der rechten Hälfte oben angegeben

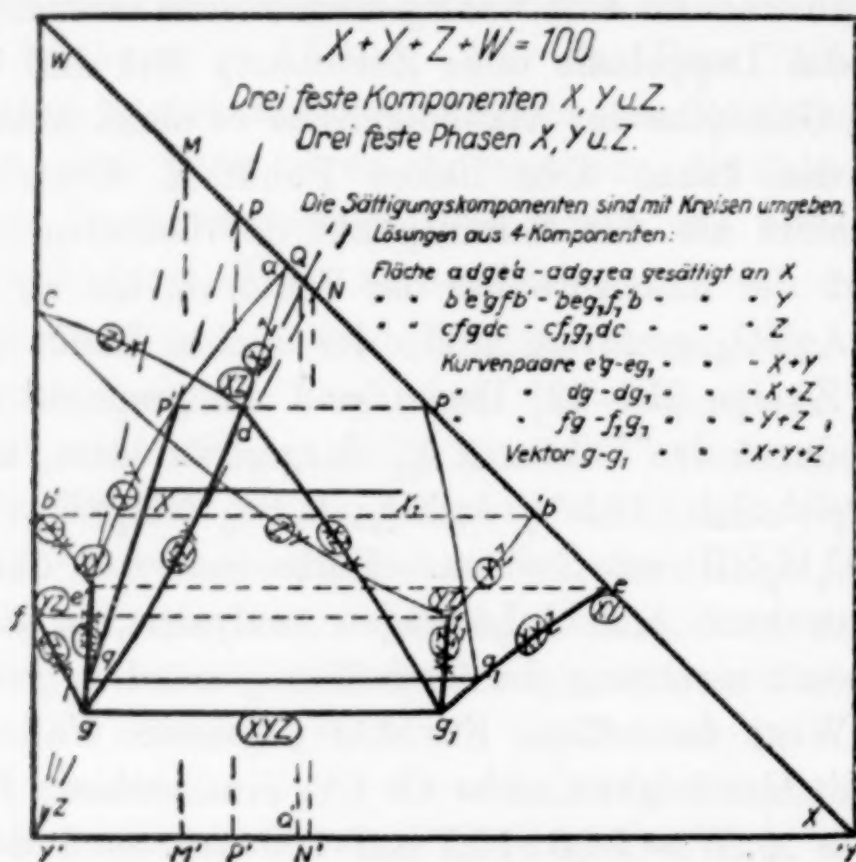


Fig. 15.

ist. Die festen Komponenten sind als linker, mittlerer, rechter, und die Flüssigkeit W als äußerer Vektor gewählt.

Letztere Wahl ist hier aus dem Grunde so getroffen, weil erstens die Menge der Flüssigkeit in diesen Systemen den größten Schwankungen unterworfen ist¹⁾ und damit zweitens keine Vektoren auf der Basis des Quadrats liegen sollen (wie es auf den Diagrammen mit zwei festen Substanzen der Fall war; vgl. die Vektoren $a_1 u$ und $u' u$ in Fig. 13). Auf die Reihenfolge der festen Komponenten X , Y , Z kommt es hier nicht sehr an.

Auf dem Diagramm werden wir folgende Typen von Gleichgewichtssystemen haben.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Ch. 151 (1926), 192—193.

Binäre gesättigte Lösungen, je eine — $f = 2 - 2 = 0$ — für jedes binäre System sind dargestellt: 1. durch den Punkt a — Lösung $X + W$, an X gesättigt, 2. durch den Vektor ' bb' ' — Lösung $Y + W$, an Y gesättigt, und 3. durch den Punkt c — Lösung $Z + W$, an Z gesättigt.

Ternäre gesättigte Lösungen wird es soviel geben, wie die Anzahl der Kombinationen aus drei Elementen X, Y, Z zu zwei, also drei, und zwar: $X + Y + W$, $X + Z + W$ und $Y + Z + W$. Jede dieser Lösungen kann von dreierlei Arten sein, je nachdem sie an der einen, an der anderen oder an beiden Komponenten zugleich gesättigt ist. Im ganzen wird es also $3 \cdot 3 = 9$ verschiedene ternäre Lösungen geben, wie in der folgenden Tabelle 1 angegeben ist.

Tabelle 1. Ternäre gesättigte Lösungen.¹⁾

	Lösungen	Nr.	gesättigt an	Anzahl $\infty f = n - r$	entsprechende geometrische Gebilde
1	$X + Y + W$	4	X	$\infty^1 (f = 3 - 2)$	Vektoren mit den linken Punkten auf der Kurve ae' u. den rechten auf der Diagonalen ae .
2	"	5	$Y + X$	$\infty^0 = 1$	Vektor $e'e$.
3	"	6	Y	∞^1	Vektoren mit den linken Punkten auf der Kurve $b'e'$ u. den rechten auf der Diagonalen be .
4	$X + Z + W$	7	X	∞^1	Punkte der Kurve ad .
5	"	8	$X + Z$	1	Punkt d .
6	"	9	Z	∞^1	Punkte der Kurve dc .
7	$Y + Z + W$	10	Y	∞^1	Vektoren mit den rechten Punkten auf der Kurve $b'f_1$ u. den linken auf der Geraden $b'f$.
8	"	11	$Y + Z$	1	Vektor ff_1 .
9	"	12	Z	∞^1	Vektoren mit den rechten Punkten auf der Kurve cf_1 u. den linken auf der Geraden cf .

Die quaternären gesättigten Lösungen liefern offenbar, je nachdem sie an der einen oder der anderen Komponente gesättigt sind, dieselben Typen wie die ternären; außerdem kommt noch eine an allen drei festen Körpern gesättigte Lösung hinzu; d. h. also, es gibt drei Typen Lösungen, die an je einer der drei Komponenten gesättigt sind, ferner drei Typen (Anzahl der Kombinationen aus

¹⁾ Zu leichter Übersicht sind auf dem Diagramm diejenigen Lösungen mit Buchstaben bezeichnet, welche diese Kurven darstellen, wobei der Komponent W , überall vorhanden, nicht bezeichnet ist, jedoch ist derjenige Komponent, an welchem die Lösung gesättigt ist, in den Kreis genommen.

drei Elementen zu zwei) an zwei dieser Körper gesättigte, und endlich eine Lösung (Anzahl der Kombinationen aus drei Elementen zu drei), die an allen drei festen Bestandteilen gesättigt ist. Im Ganzen also 7 verschiedene Typen, wie es in Tabelle 2 wiedergegeben ist.

Tabelle 2. Quaternäre gesättigte Lösungen.

	Nr.	gesättigt an	Anzahl $\infty^f = n - r$	die entsprechenden geometrischen Gebilde
1	13	X	$\infty^2 (f=4-2)$	Vektoren mit den linken Punkten innerhalb der Fläche $adg'e'a$ u. den rechten innerhalb adg_1ea .
2	14	Y	∞^2	Vektoren mit den linken Punkten innerhalb der Fläche $b'e'gfb'$ u. den rechten innerhalb $'beg_1f_1'b$.
3	15	Z	∞^2	Vektoren mit den linken Punkten innerhalb der Fläche $cfgdce$ und den rechten innerhalb cf_1g_1dc .
4	16	X + Y	$\infty^1 (f=4-3)$	Vektoren mit den linken Punkten auf der Kurve $e'g$ und den rechten auf der Kurve eg_1 .
5	17	X + Z	∞^1	Vektoren mit den linken Punkten auf der Kurve dg und den rechten auf der Kurve dg_1 .
6	18	Y + Z	∞^1	Vektoren mit den linken Punkten auf der Kurve fg und den rechten auf der Kurve f_1g_1 .
7	19	X + Y + Z	$\infty^0 = 1$	Vektor gg_1 .

Die Umrissse der quaternären Lösungen, die nur an einer Komponente gesättigt sind, lassen sich folgendermaßen zeichnen. Wir wollen um die quaternären Lösungen gesättigt an Z die Konturen ziehen. Die linken Punkte der Vektoren, die solche Lösungen darstellen, müssen innerhalb der von den Kurven der linken Punkte begrenzten Kontur gelegen sein; die rechten müssen entsprechender Weise innerhalb derjenigen Kontur zu liegen kommen, welche von den Kurven der rechten Punkte der Vektoren begrenzt werden, die an dem gegebenen Komponenten gesättigt sind. Zuerst ziehen wir in Betracht die linken Punkte aller auf dem Diagramm vorhandenen Lösungen, gesättigt an Z. Als solche erweisen sich: 1. der Punkt (bloß einer) c , welcher die binäre Lösung $Z + W$ ergibt, gesättigt an Z; 2. der linke Zweig cf (die Gerade) des Paares $cf - cf_1$, welche die ternären Lösungen $Z + Y + W$ gibt, gesättigt an Z; 3. der linke Zweig fg des Paares $fg - f_1g_1$ alle quaternären Lösungen ergebend, gesättigt an $Z + Y$; 4. der linke Zweig gd des

Paares $gd - g_1 d$, quaternäre Lösungen ergebend, gesättigt an $X + Z$, und 5. schließlich die Punkte der Kurve dc , ternäre Lösungen $X + Z + W$ ergebend, gesättigt an Z . Somit müssen die linken Punkte aller Lösungen, gesättigt an Z , sich innerhalb der Kontur $cfgdc$ befinden. Auf gleiche Weise finden wir heraus, daß das Bereich der rechten Endpunkte der Vektoren, gesättigt an Z , begrenzt sein muß von cf_1 , $f_1 g_1$, $g_1 d$ und dc , d. h. von der Kontur $cf_1 g_1 dc$, in welcher, wie zu ersehen ist, im Vergleich mit der Kontur $efgdc$ der linken Punkte, sich nur die sich auf dem Schema wiederholenden Buchstabenzeichen (f_1 und g_1) verändert haben. Auf diese Art, wenn wir beispielsweise herausgefunden haben, die linken Endpunkte der Vektoren der quaternären Lösungen, gesättigt an Y , innerhalb der Kontur $b'e'gfb'$ liegen müssen, so wird hierdurch auch die Kontur der rechten Punkte festgestellt bei Änderung der Zeichen bei allen Buchstaben, d. h. $b'eg_1 f_1 b$. Hieraus folgt, daß für die Möglichkeit, Konturen zu ziehen, durchaus notwendig ist, auf dem Diagramm, die Kurvenpaare $e'g - eg_1$ (vgl. Nr. 16), $dg - dg_1$ (Nr. 17) und $fg - f_1 g_1$ (Nr. 18) zu bestimmen, und dies ist erst dann möglich, wenn man auf analytischem Wege mehrere quaternäre Lösungen ermittelt hat, die an $X + Y$, $X + Z$ bzw. $Y + Z$ gesättigt sind. Je mehr man solche Lösungen bestimmt, um so genauer lassen sich die Kurvenpaare $e'g - eg_1$, $dg - dg_1$ und $fg - f_1 g_1$ konstruieren und somit alle übrigen quaternären Lösungen von diesem Typus ermitteln. Außerdem lassen diese Bestimmungen mit großer Genauigkeit die Umrisse der Lösungen ziehen, die nur an eine Komponente gesättigt sind.

Zur vollständigen Charakteristik des gegebenen quaternären Systems sind jedoch die in den Tabellen angeführten Kurven und die für Konstruktion dieser Kurven notwendigen Bestimmungen nicht ausreichend. Betrachten wir z. B. die quaternäre Lösung XX_1 . Da nun der rechte und der linke Endpunkt derselben innerhalb der an X gesättigten Konturen liegen, so kann jene an dieser gesättigt sein. Durch den Punkt X und die Ecke Z des Quadrats ziehen wir einen Strahl ZP . Auf diesem Strahle werden die linken Punkte sämtlicher Vektoren liegen, die Lösungen mit dem Verhältnis (vgl. S. 193, sowie S. 205, Fig. 9¹⁾) $X:W = ZP':PP'$ darstellen. Zwei äußerste Vektoren lassen sich auf dem Diagramme leicht finden, nämlich der Vektor pp' , der die Lösung $X + Y + W$,

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 151 (1924), 185.

an X gesättigt, darstellt, und der Vektor qq' , der die quaternäre, an $X + Y$ gesättigte, angibt. In diesen beiden Lösungen ist nach den Eigenschaften der geometrischen Orte $X:W = ZP':PP'$. Alle übrigen Vektoren müssen sich zwischen diesen beiden äußersten befinden; ihre linken Punkte werden auf der Geraden $p'q$ liegen. Bezüglich der rechten Punkte läßt sich nur das sagen, daß sie auf irgendeiner durch die Punkte q_1 und p gehenden Kurve liegen werden. Solange wir einige quaternäre an X gesättigte Lösungen noch nicht bestimmt haben, sind wir nicht imstande, ein Urteil über die Formen dieser Kurve zu bilden, ebensowenig können wir angeben, was für eine Lösung (gesättigte oder ungesättigte oder übergesättigte an X) durch irgendeinen beliebigen Vektor (XX_1) dargestellt wird, dessen Enden innerhalb der an X gesättigten Flächenstücke liegen. Dasselbe gilt für jede beliebige quaternäre Lösung, die nur an einer Komponente gesättigt ist: ohne vorherige experimentelle Bestimmungen einiger derartiger Gleichgewichtssysteme ist das Studium derselben genau so unvollständig wie die Kenntnis einer Kurve, bei der nur zwei auf ihr liegenden Punkte gegeben sind.

Sobald aber derlei Bestimmungen ausgeführt sind, erhält man sofort etwas Bestimmtes und, analog den vorigen Fällen, ein um so größeres, je mehr Paare bestimmt worden sind. Angenommen, wir hätten einige quaternäre an X gesättigte Lösungen mit dem Verhältnis $X:W = ZP:PP'$ experimentell bestimmt. Das bedeutet, daß wir einige rechte Punkte, die zwischen den Punkten q_1 und p liegen, und dadurch die Kurve q_1p selbst, die das Paar $qp' - q_1p$ liefert, ermittelt haben. Je mehr solcher Paare für jede Komponente bestimmt sind, um so exakter lassen sich Aufgaben, analog den 1—9 (S. 202—210¹), lösen. Speziell für den Vektor XX_1 finden wir, da er kürzer ist, als er nach seiner Lage auf dem Diagramm sein soll (wäre eine solche Lösung an X gesättigt, so müßte der Punkt X_1 auf pq_1 liegen), daß die von ihm dargestellte Lösung an X übersättigt ist usw.

Zur Bestimmung des Paares $qp' - q_1p$ liefern die Kurven und die Punkte der Lösungen 1—19 (Tabelle 1 und 2 auf S. 189 und 190) gewisse Daten, mit deren Hilfe man quaternäre Lösungen, die an der gegebenen Komponente gesättigt sind, praktisch bestimmen kann, weil ja zwei äußerste Vektoren bereits vorhanden sind. Hat man

¹) Z. anorg. u. allg. Chem. 151 (1926), 185.

z. B. nur noch einen einzigen Vektor des Paares $qp' - q_1 p$ bestimmt, so ist damit die Kurve $q_1 p$ der rechten Punkte gewissermaßen bestimmt. Das Diagramm der Lösungen 1—19 ermöglicht ferner, die Grenze der Verhältnisse $X:W$, $Y:W$ und $Z:W$ anzugeben, bei denen Lösungen, die an einer der Komponenten X , Y , Z gesättigt sind, noch existieren können. Für die Komponente X z. B. erhält man diese Grenze aus den Strahlen ZM und ZN^1) (der letztere tangiert die Kurve dg), die den Maximalwert $ZN':NN'$ und den Minimalwert $ZM':MM'$ des Verhältnisses $X:W$ in allen Lösungen des betreffenden Systems, die an X gesättigt sind, angeben. Die Strahlen aber außerhalb des Gebietes MZN , d. h. links von ZM und rechts von ZN , schneiden, wie man sieht, keine der Kurven ad , dg , $e'g$ und ae' der linken Punkte der an X gesättigten Vektoren. Das besagt, daß es Lösungen mit einem Verhältnis $X:W$, kleinerem als die Neigung ZM und größerem als die von ZN , nicht geben kann.

Bei dem von uns angenommenen Verhältnisse $X:W = ZP':P'P$ schneidet der Strahl ZP die Kurve ae' (im Punkte p'), daher ist der Vektor $p'p$ tatsächlich eine Strecke (Geradenabschnitt). Würde der Strahl ZP nicht ae' , sondern die Kurve ad scheiden, so erwiese sich der Vektor $p'p$ als punktförmiger und das dem $p'q - pq_1$ analoge Kurvenpaar würde aus irgendeinem Punkt der Kurve ad ausgehen. Würde endlich der Strahl ZP die Lage ZdQ einnehmen, so würden seine beiden Schnittpunkte auf der Kurve dg liegen und als äußerste Vektoren würden folglich die Vektoren sein, die nicht an X allein, sondern an $X + Z$ gesättigt sind; zwei äußerste Punkte der Kurve $q_1 p$ würden in diesem Falle auf der Kurve dg_1 , die übrigen rechts von ihr liegen. Somit können die Lösungen, die an X allein gesättigt sind, die Komponente X in solchen Mengen enthalten, die sich aus der Ungleichung:

$$ZM':MM' < X:W < ZN':N'N$$

ergeben. Auf dem Diagramm ist nur das eine Paar $qp' - q_1 p$ gezeichnet, um die Figur nicht zu komplizieren. Auf Grund der obigen Darlegung ist leicht anzugeben, welche Gestalt die zur vollständigen Charakterisierung des gegebenen Systems notwendigen Paare haben müssen, die an X bzw. Y allein gesättigt sind und quaternäre Lösungen mit den Verhältnissen $Y:W$ bzw. $Z:W$ darstellen.

¹⁾ Der Punkt Z ist die untere linke Ecke des Quadrates in Fig. 15.

e) Drei feste Komponenten X , Y und Z und vier feste Phasen X , Y , Z und die Verbindung der einen von diesen mit der Flüssigkeit $Z \cdot n W = Z_1$.

Wir betrachten nun den Fall, daß in unserem Systeme eine der festen Komponenten, z. B. Z , mit der Flüssigkeit W eine Verbindung bilden kann. Bedeutet W Wasser, dann wird ein Hydrat $Z_1 = Z \cdot n W$ vorliegen. Wir beginnen mit der Herabsetzung der Temperatur der Isotherme Fig. 15 und setzen voraus, daß mit der sinkenden Temperatur das Bereich der Lösungen, gesättigt an Z_1 , sich ununterbrochen vergrößert.

1. Bei einer gewissen Temperatur $t_1 < t_0$ (t_0 ist die Temperatur der Isotherme Fig. 15) wird in der binären Lösung $W + Z$, die bisher an Z gesättigt war, d. h. im Punkte c Fig. 15, neben Z noch der Bodenkörper Z_1 zum Vorschein kommen. Die Isotherme für die Temperatur t_1 wird denselben Charakter wie in Fig. 15 aufweisen mit dem Unterschied, daß der Punkt c jetzt nicht mehr eine an Z gesättigte Lösung, sondern das Gleichgewichtssystem $Z + L$ (gesättigte Lösung) $\rightleftharpoons Z_1$ mit der Umwandlungstemperatur t_1 darstellen wird.¹⁾

2. Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur der Isotherme muß die Komponente Z im Punkte c verschwinden (weil das Gleichgewicht $Z + L \rightleftharpoons Z_1$ nur bei einer bestimmten Temperatur t_1 bestehen kann; bei Erniedrigung dieser verschiebt es sich ganz nach rechts). Der Punkt c wird also jetzt eine nur an Z_1 gesättigte Lösung darstellen. Die Kurven dc und $f_1 c$ Fig. 15, die nicht an Z_1 , sondern an der reinen Komponente Z gesättigt waren, können

¹⁾ Wenn wir uns nach der Formel $\infty^f = n - r$ zu suchen anschicken, wieviel sich binäre Lösungen ergäben, gesättigt an $Z + Z_1$, so würden wir $\infty^{f=2-3} = \infty^{-1} = 0$ finden. Dieses weist darauf hin, daß es bei beliebiger Temperatur T solcher Lösungen (bei beständigem Druck) nicht geben kann. Indem wir aber die Temperatur von T_0 bis Umwandlungspunkte T_1 umstalten, erhalten wir nicht mehr das frühere System, für welches die Phasenregel durch die Gleichung $f = n - r$ bezeichnet werden kann, sondern das System mit der veränderlichen Temperatur, wenn $f = n - r + 1$ ist. Für das letzte System ist die Anzahl der Lösungen, gesättigt an $Z + Z_1$ gleich $\infty^{f=n-r+1} = \infty^{2-3+1} = \infty^0$, d. h. eine einzige Lösung und bloß für eine bestimmte Temperatur. Sollten wir die Temperatur, als auch den Druck verändern, so könnten wir feststellen, daß es binäre Lösungen, gleichzeitig gesättigt an $Z + Z_1$, gäbe $\infty^{f=n-r+2} = \infty^{2-3+2} = \infty^1$, d. h. eine unendliche (in bestimmten Grenzen) Anzahl. Das gleiche gilt unter ähnlichen Bedingungen auch für ternäre, quaternäre usw. Lösungen.

nicht mehr im Punkte c , sondern in gewissen Punkten zwischen $d-c$ und f_1-c endigen. Mit anderen Worten: Bei einer Temperatur, die niedriger ist als t_1 , erscheint die Verbindung Z_1 schon in Lösungen aus drei Komponenten, die bisher an Z gesättigt waren, d. h. in den Lösungen $Z+X+W$ und $Z+Y+W$ und zwar in beiden gleichzeitig. Die Isothermen für eine dieser Temperaturen werden folglich die Form haben, wie sie in Fig. 16 dargestellt ist. Die Kurven cd und cf_1 Fig. 15 werden auf Fig. 16 je zwei Äste eh , hd und ek_1 , k_1f_1 haben, wobei die oberen Äste die Löslichkeit von Z_1 und die unteren — hd und k_1f_1 — die Löslichkeit von Z angeben.

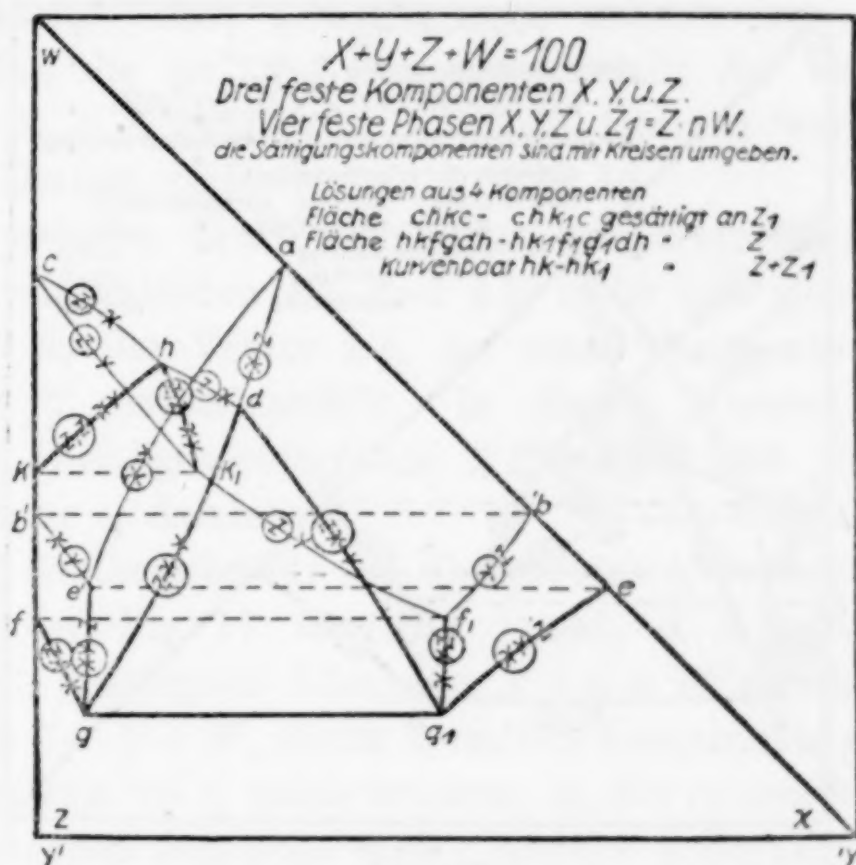


Fig. 16.

Der Punkt h und der Vektor kk_1 stellen ternäre Lösungen ZXW und ZYW dar, die an $Z+Z_1$ zugleich gesättigt sind. Dies sind die äußersten Vektoren der quaternären, an $Z+Z_1$ gesättigten Lösungen. Hat man einige solcher Lösungen experimentell bestimmt, so kann man mit Hilfe des aus den erhaltenen Daten konstruierten Kurvenpaares $hk-hk_1$ alle übrigen graphisch ermitteln.

Zu den quaternären, an Z gesättigten Lösungen kommen hier noch solche hinzu, die an Z_1 gesättigt sind, wobei die letzteren durch Vektoren dargestellt werden, deren linke Punkte innerhalb der Fläche $chkc$ und die rechten innerhalb chk_1c liegen. Bei den ersteren aber werden sich die linken Punkte der Vektoren innerhalb $hkfgdh$ und die rechten innerhalb $hk_1f_1g_1dh$ befinden.

In allem Übrigen wird sich das Schema der Fig. 16 durch nichts von der Fig. 15 unterscheiden. Zur vollständigen Kenntnis des vorliegenden Systems ist es notwendig, außer den ternären noch einige quaternäre Lösungen zu bestimmen, und zwar: 1. die nur an der Verbindung Z_1 gesättigt sind, und 2. die an $Z + Z_1$ gesättigt sind.

3. Die Fig. 16 wird ihren Charakter¹⁾ solange beibehalten, bis der Punkt h bei einer gewissen Temperatur $t_2 < t_1$ mit dem Punkt d zusammenfällt. In diesem Moment haben wir im Punkte d das Gleichgewichtssystem $Z + L$ (gesättigte Lösung) $\rightleftharpoons Z_1 + X$ mit der

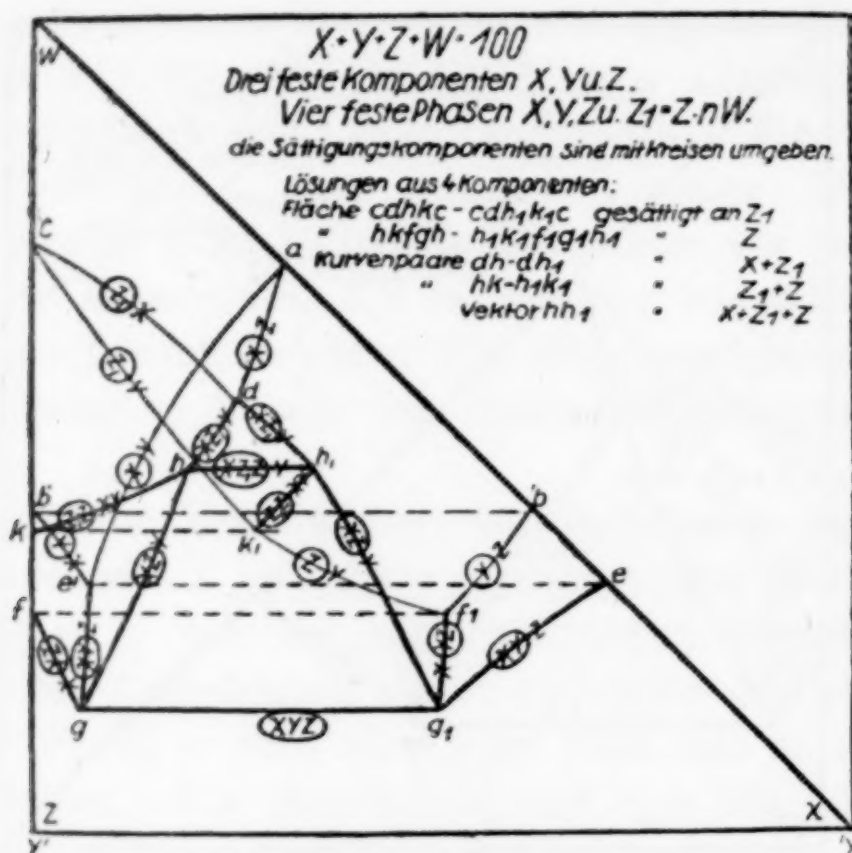


Fig. 17.

Umwandlungstemperatur t_2 . Ternäre Lösungen $Z + X + W$, an Z allein gesättigt, wird es in diesem Falle nicht mehr geben. Der Zweig hd Fig. 16 wird sich in einen Punkt d verwandeln und wir erhalten eine Kurve cd , die nicht die Löslichkeit von Z , sondern die von Z_1 darstellt. In allem übrigen wird hierbei die Form der Fig. 16 keine Änderungen erleiden, mit der Ausnahme freilich, daß der Vektor kk_1 , ähnlich dem Punkte h , tiefer liegen wird.

4. Bei einer Temperatur, die niedriger ist als t_2 , wird der Punkt h unter d liegen und in den Vektor hh_1 (Fig. 17) übergehen, der eine quaternäre, an $X + Z_1 + Z$ gesättigte Lösung darstellt. Gleichzeitig mit h wird auch der Vektor kk_1 sich nach unten ver-

¹⁾ Vgl. Note auf S. 181.

schieben und, wie aus der Figur ersichtlich, eine neue Lage einnehmen. Zwei äußerste Vektoren, hh_1 und kk_1 , der Lösungen, die an $Z_1 + Z$ gesättigt sind, sind bereits bekannt. Hat man einige quaternäre Lösungen, die bei der gegebenen Temperatur an $Z_1 + Z$ gesättigt sind, experimentell bestimmt, so erhält man die nötigen Angaben für die Konstruktion des Paares $hk - h_1k_1$, das sämtliche quaternäre, an $Z + Z_1$ gesättigte Lösungen darstellt. Die Kurven $dg - dg_1$ der Fig. 16 werden in Fig. 17 je zwei Zweige aufweisen, die sich in den gemeinsamen Vektor hh_1 schneiden. Die zwei oberen Zweige $dh - dh_1$ geben quaternäre Lösungen an, die an $X + Z_1$ gesättigt sind, und die zwei unteren $hg - h_1g_1$ stellen Lösungen dar, die an $X + Z$ gesättigt sind; der Vektor hh_1 ist also an $Z + Z_1 + X$ gesättigt. In allem Übrigen werden wir dieselben Verhältnisse vorfinden wie in Fig. 16.

5. Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur der Isothermen werden sich die Vektoren hh_1 und kk_1 mehr und mehr nach unten verschieben, bis der Vektor kk_1 bei einer Temperatur $t_3 < t_2$ mit dem Vektor ff_1 zusammenfällt. In diesem Moment wird dieser Vektor das Gleichgewichtssystem $ZL \rightleftharpoons Z_1Y$ mit der Umwandlungstemperatur t_3 darstellen.

Bei den Isothermen für die Temperatur t_3 verwandelt sich der Zweig k_1f_1 der Fig. 17 in einen Punkt, d. h. außer den ternären, an Z gesättigten Lösungen $X + Z + W$ verschwinden auch die Lösungen $Z + Y + W$, die an derselben Komponente gesättigt sind, so daß das System bei t_3 keine ternären, an der reinen Substanz Z gesättigten Lösungen enthalten wird. Andere Änderungen außer den erwähnten werden, wie in Fig. 17 ersichtlich, nicht auftreten.

6. Konstruiert man nun das Schema für eine Temperatur, die tiefer ist als t_3 , so wird es die Gestalt haben, wie sie in Fig. 18 dargestellt ist. Der Vektor kk_1 wird jetzt niedriger liegen als der Vektor ff_1 . Ferner wird das Paar $fg - f_1g_1$ in Fig. 18 ähnlich $d hg - dh_1g_1$ (Fig. 17) aus zwei Paar Zweigen bestehen: das obere Paar $fk - f_1k_1$ gibt quaternäre, an $Z_1 + Y$ gesättigte Lösungen, und das untere $kg - k_1g_1$ quaternäre, an $Z + Y$ gesättigte Lösungen, wobei der gemeinsame Vektor kk_1 dieser Zweige eine quaternäre Lösung darstellt, die an $Y + Z + Z_1$ gleichzeitig gesättigt ist. Diese Art Lösungen, die an drei festen Substanzen gesättigt sind, wird es folglich auf unserem Diagramm drei geben: 1. eine an $X + Z + Z_1$ gesättigte Lösung, dargestellt durch den Vektor hh_1 ; 2. eine an $Y + Z + Z_1$ gesättigte mit dem zugehörigen Vektor kk_1 , und

3. eine Lösung gg_1 , die an $X + Y + Z$ gesättigt ist. Das Gebiet der quaternären, an Z allein gesättigten Lösungen wird in Fig. 18 noch enger als in Fig. 17: die linken Punkte der diese Lösungen darstellenden Vektoren werden innerhalb der Fläche hkg und die rechten innerhalb $h_1k_1g_1$ liegen. Das Gebiet der quaternären, nur an Z_1 gesättigten Lösungen wird sich hingegen erweitern: die linken Punkte der zugehörigen Vektoren werden sich innerhalb cdh_kfc , die rechten innerhalb $cdh_1k_1f_1c$ befinden. Sonst wird das Schema der Fig. 18 von demselben Charakter sein wie das der Fig. 17.

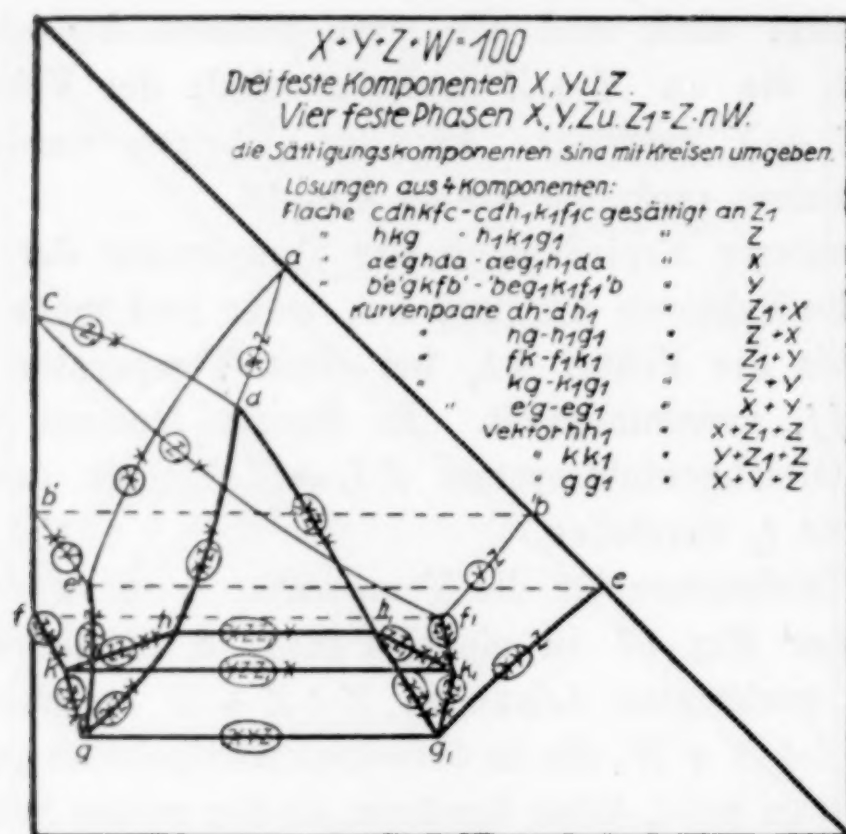


Fig. 18.

7. Indem man die Temperatur der isothermischen Untersuchungen weiter und weiter erniedrigt, erhält man Schemata, die den in Fig. 18 dargestellten analog sind, wobei die Vektoren hh_1 und kk_1 beständig sinken werden. Nehmen wir an, daß bei einer Temperatur $t_4 < t_3$ der Vektor kk_1 mit dem Vektor gg_1 zusammenfällt, dann wird er das Gleichgewichtssystem $Z + L \rightleftharpoons Z_1 + X + Y$ mit der Umwandlungstemperatur t_4 , d. h. eine an $Z + Z_1 + X + Y$ gesättigte Lösung darstellen¹⁾. Würden nun die Vektoren hh_1 und kk_1 nicht zu gleicher Zeit mit dem Vektor gg_1 zusammenfallen, so hätte man auf dem Diagramm zwei Vektoren — gg_1 und hh_1 —, die an drei den beiden Lösungen gemeinsamen Stoffen $Z + Z_1$ und X gesättigt sind. Durch die Verbindung der linken und rechten Endpunkte

¹⁾ Vgl. Note auf S. 194.

der Vektoren gg_1 und hh_1 würde man ein Kurvenpaar $gh - g_1h_1$ erhalten, das sämtliche an diesen Substanzen gesättigte Lösungen darstellen würde. Aber Lösungen, die gleichzeitig an $Z + Z_1 + X$ gesättigt sind, kann es bei der Temperatur t_4 nur $\infty^{4-4} = \infty^0$, d. h. eine einzelne oder höchstens eine endliche Anzahl geben, während doch ein Kurvenpaar eine unendliche Anzahl (in bestimmten Grenzen) solcher Lösungen angibt. Die Vermutung, daß die Vektoren hh_1 und kk_1 nicht gleichzeitig mit gg_1 zusammenfallen, ist also nicht zutreffend. Wir müssen folglich annehmen, daß die Vektoren kk_1 und hh_1 gleichzeitig bei t_4 mit gg_1 zusammenfallen werden. Das Gebiet $hkg - h_1k_1g_1$ der Fig. 18 wird hier in die Punkte g und g_1 übergehen, und dies besagt, daß es in dem vorliegenden Systeme keine Lösung bei t_4 geben wird, die nur an der einen Komponente Z gesättigt ist. Das Schema der Isothermen für die Temperatur t_4 wird das gleiche sein wie in Fig. 15, nur mit dem Unterschied, daß überall Z_1 anstatt Z stehen wird und daß der Vektor gg_1 eine zugleich an X, Y, Z und Z_1 gesättigte Lösung darstellen wird.

8. Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur der Isothermen werden wir Schemata erhalten, die denen der Fig. 15 vollkommen analog sind. Lösungen, die an der reinen Komponente Z gesättigt sind, wird es auch in diesem Falle keine geben, und überall wird anstatt Z die Verbindung Z_1 vorkommen.

f) Drei feste Komponenten X, Y, Z und vier feste Phasen X, Y, Z und die Verbindung zweier von diesen — $V = Y_m \cdot Z_n$.

Wir betrachten wiederum das in Fig. 15 dargestellte System und machen nun die Annahme, daß sich in diesem Systeme bei einer niedrigeren Temperatur als t_0 eine Verbindung $V = Y_m Z_n$ zwischen der mittleren Komponente Y und einer der äußeren, z. B. Z , bilden kann. Wir beginnen mit der Herabsetzung der Temperatur der Isothermen der Fig. 15.

1. Bei einer gewissen vollkommen bestimmten Temperatur $t_1 < t_0$ wird in den Lösungen, die bisher an den beiden Komponenten Y und Z gesättigt waren, zugleich mit diesen die Verbindung V auftreten. Aus dem Schema der Fig. 15 sieht man, daß solche Lösungen sind: eine ternäre Lösung ff_1 , ferner quaternäre, durch das Paar $fg - f_1g_1$ dargestellte Lösungen, und eine quaternäre Lösung gg_1 . In allen diesen Lösungen muß also bei t_1 auch die Verbindung V vorkommen, wobei überall die Reaktion $V \rightleftharpoons Y + Z$

mit der Umwandlungstemperatur t_1 stattfinden wird. Im Schema der Fig. 15 wird sich hierbei offenbar nichts ändern mit der Ausnahme, daß: 1. ff_1 eine Lösung darstellen wird, die nicht an $Y + Z$, sondern an $Y + V + Z$ gesättigt ist; 2. das Paar $fg - f_1g_1$ quaternäre Lösungen geben wird, die an $Y + V + Z$ gesättigt sind, und 3. der Vektor gg_1 eine an $X + Y + V + Z$ gesättigte Lösung angeben wird. Da nun die Umwandlungsreaktion $Y + Z \rightleftharpoons V$ nur bei einer einzigen Temperatur t_1 stattfinden kann, so muß die Verbindung V in den Lösungen 1—3 gleichzeitig erscheinen.

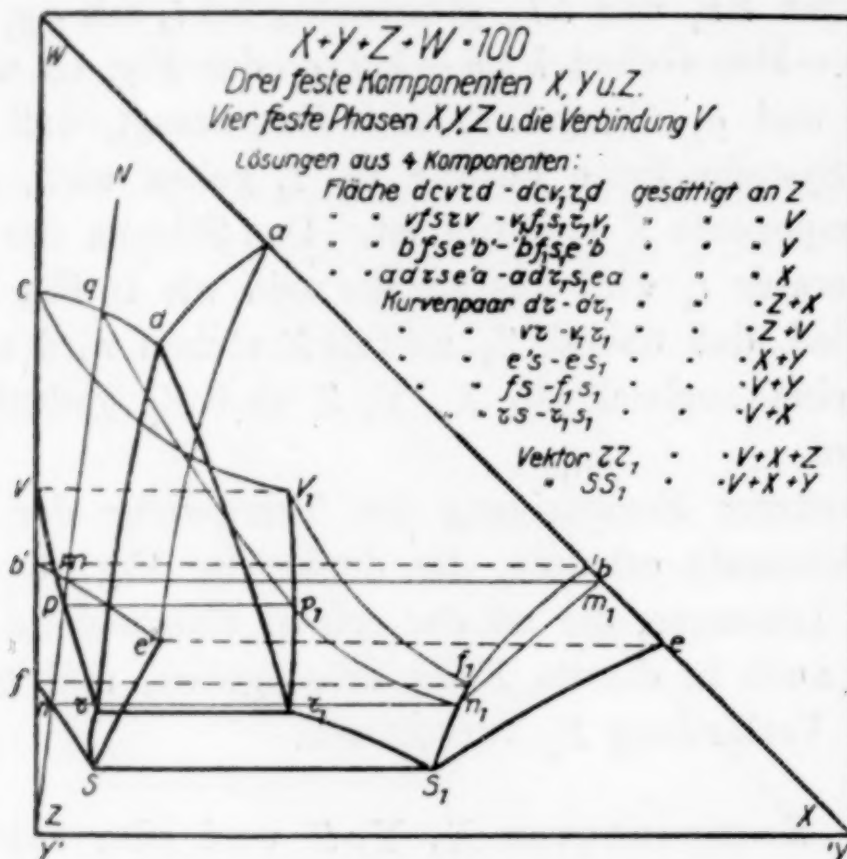


Fig. 19.

2. Bei Erniedrigung der Temperatur der isothermischen Untersuchungen wird sich das Gleichgewicht $Z + Y \rightleftharpoons V$ ganz nach rechts verschieben. Mit anderen Worten: Bei einer Temperatur $t < t_1$ können die Komponenten Z und Y nicht in den von ihnen gesättigten Lösungen gleichzeitig existieren, und je nach den Verhältnissen zwischen den Komponenten erhält man: 1. Lösungen, die an V gesättigt sind, falls die Menge $Z + Y$ in der Lösung genau der Verbindung V entspricht; 2. Lösungen, die an $V + Y$ gesättigt sind, falls die Menge Y größer ist, als es für die Verbindung Y_mZ_n erforderlich, und 3. Lösungen, an $V + Z$ gesättigt, falls in der Lösung Z im Überschuß vorhanden ist. Mit Hilfe des Schemas Fig. 15 lassen sich nun alle möglichen gesättigten Lösungen auch für den oben betrachteten Fall erhalten (Fig. 19). Die binären Lösungen 1—3 (S. 189) bleiben unverändert.

Dasselbe gilt auch für alle ternäre Lösungen Nr. 4—10 und 12 (Tabelle 1, S. 189), die nicht gleichzeitig an Y und Z gesättigt sind. Lösung 11 kann, wie eben gezeigt, nicht mehr existieren; anstatt dieser müssen wir auf dem Diagramm (Fig. 19) drei Typen ternärer Lösungen erhalten: 1. an V gesättigte, 2. an $V + Z$ gesättigte (eine einzige Lösung $-f = 3-3$) und 3. an $V + Y$ gesättigte (eine einzige Lösung). D. h. die Kurven adc und $ae'b'$ der Fig. 15 werden in Fig. 19 denselben Habitus aufweisen. Die Kurve $'bf_1e_1$ der Fig. 15 muß aber in Fig. 19 aus drei Zweigen bestehen: cv_1 (an Z gesättigte Lösung), v_1f_1 (an V gesättigte) und $'bf_1$ (an Y gesättigte) mit zwei Knickpunkten v_1 und f_1 , die Vektoren vv_1 und ff_1 geben, die an $Z + V$ bzw. $Y + V$ gesättigt sind.

Ganz analog ergeben sich aus Tabelle 2, S. 190 sämtliche quaternäre Lösungen, die in dem oben betrachteten Falle vorkommen können. Die Lösungen 13—17 werden, da sie nicht gleichzeitig an Y und Z gesättigt sind, keine Veränderungen erleiden. Anstatt Lösung 18 erhält man jetzt drei verschiedene Typen von Lösungen: 1. an $Z + V$ gesättigte, 2. an V gesättigte und 3. an $Y + V$ gesättigte Lösungen; anstatt Lösung 19, die an $X + Y + Z$ gesättigt ist: 1. an $Z + V + X$ gesättigte, 2. an $V + X$ gesättigte, 3. an $V + X + Y$ gesättigte Lösungen. Die Kurvenpaare $dg - dg_1$ und $e'g - eg_1$ der Fig. 15 werden in Fig. 19 nicht mit einem Vektor gg_1 , sondern mit zwei Vektoren, rr_1 und ss_1 , endigen, und zwar stellt der erste Vektor eine an $X + Z + V$, der andere eine an $X + Y + V$ gesättigte Lösung dar. Da nun diese beiden Vektoren an $X + V$ gesättigt sind, so erhält man durch die Verbindung ihrer Endpunkte das Kurvenpaar $rs - r_1s_1$, das Lösungen gibt, die an $X + V$ gesättigt sind. Die äußersten Vektoren der an $Z + V$ gesättigten Lösungen sind ebenfalls bekannt; das sind der Vektor vv_1 des ternären Gleichgewichts und der Vektor rr_1 , der eine an $Z + V + X$ gesättigte quaternäre Lösung darstellt. Verbindet man die Endpunkte dieser Vektoren, so erhält man folglich das Paar $vr - v_1r_1$, das sämtliche an $Z + V$ gesättigte quaternäre Lösungen darstellt. Ebenso gibt das Paar $fs - f_1s_1$ sämtliche quaternäre Lösungen an, die an $Y + V$ gesättigt sind. Ferner läßt sich mit Hilfe der eben angegebenen Paare, sowie des Paares $fv - f_1v_1$ der ternären Lösungen das Gebiet der quaternären, an V allein gesättigten Lösungen leicht abgrenzen, wie dies auf der rechten Hälfte des Diagramms geschah.

Zur vollständigen Charakterisierung des betreffenden Systems bedarf es außer den für die Zeichnung aller dieser Kurven quaternärer Gleichgewichte erforderlichen Daten noch Analysen quaternärer Lösungen, die an X , Y , Z und V allein gesättigt sind. Wir können z. B. sämtliche quaternäre, an Z bzw. Y oder X gesättigte Lösungen mit dem Verhältnis $X:W = K$ in jeder Lösung leicht finden. Zu diesem Zwecke ziehen wir vom Punkte Z (der linken Ecke des Quadrates) einen Strahl ZN , für dessen Punkte $X:W = K$ ist. Die Schnittpunkte dieses Strahles mit den Kurven der linken Endpunkte der Vektoren sind folgende: Punkt q auf der Kurve cd , Punkt p auf dem linken Zweige vr des Paares $vr - v_1 r_1$, der den Vektor pp_1 liefert, Punkt n auf dem linken Zweige fs des Paares $fs - f_1 s_1$, der den Vektor nn_1 gibt, und Punkt m auf der Kurve $b'e'$, der den Vektor mm_1 gibt. (Der Schnittpunkt des Strahles ZN mit der Kurve cv_1 gibt nichts, weil diese Kurve die rechten und nicht die linken Enden der Vektoren des ternären Gleichgewichts YZW darstellt.)

Wir erhalten somit auf dem Diagramm vier Lösungen: eine ternäre Lösung q , an Z gesättigt, eine quaternäre Lösung pp_1 , an $Z + V$ gesättigt, eine quaternäre Lösung nn_1 , an $Y + V$ gesättigt, und eine ternäre Lösung mm_1 , die an Y gesättigt ist. Hat man nun einige quaternäre Lösungen ermittelt, die an Y bzw. V oder Z allein gesättigt sind und das Verhältnis $X:W = K$ aufweisen, so hat man die nötigen Daten zur Zeichnung des Paares $qpnm - qp_1 n_1 m_1$, das sämtliche quaternäre Lösungen gibt, die an Y , Z , V allein gesättigt sind. Der linke Zweig aller Paare, die für die verschiedenen Werte von $X:W = \text{konst.}$ konstruiert sind, wird stets eine Gerade sein, die durch die Ecke Z und irgendeinen Punkt der Kurve cd hindurchgeht. Da nun der rechte, $qp_1 n_1 m_1$ analoger Zweig ebenfalls durch diesen Punkt gehen muß, so braucht man nicht die Gerade $qpnm$ aufzuzeichnen. Der rechte Zweig $qp_1 n_1 m_1$ sämtlicher Paare mit dem Verhältnis $X:W = \text{konst.}$ muß, gemäß dem Theorem über die Ähnlichkeit der Isothermen, ebenfalls aus drei solchen Teilen qp_1 , $p_1 n_1$ und $n_1 m_1$ wie der Zweig $dr_1 - r_1 s_1 - s_1 e$ bestehen.

Hat man auf dem Diagramm die Paare, analog $qp_1 n_1 m_1$, aufgetragen, so ist man imstande, alle Aufgaben bezüglich der Komponenten Y , V und Z zu lösen. Um dasselbe Ziel auch bei den an X gesättigten Lösungen zu erreichen, muß man mittels Analyse einige solche quaternäre Lösungen, am besten mit einem be-

stimmten Verhältnis $Z:W$ für jede Lösung, erhalten, denn dann werden die rechten Punkte der Vektoren auf dem Strahl liegen müssen, der durch die Ecke X des Quadrates durchgeht. Erst wenn wir auch diese Paare konstruiert haben, können wir das betrachtete System vollständig bestimmen.

g) Quaternäres System mit zwei flüssigen Phasen.

In den früher betrachteten Systemen hatten wir nur eine flüssige Phase. Indessen ist es auf Grund der vorigen Darlegungen nicht schwer, auch für solche Systeme, in denen zwei oder mehrere flüssige Phasen vorkommen, Schemata anzugeben. Die theoretischen Untersuchungen von F. A. H. SCHREINEMAKERS¹⁾ und die von ihm²⁾, wie auch von B. R. DE BRUIN³⁾ studierten konkreten Beispiele haben gezeigt, wie mannigfaltig die Verhältnisse selbst bei Systemen mit drei Komponenten sein können. Wir wollen bei einem Schema verweilen, das dem von SCHREINEMAKERS⁴⁾ für das System: Wasser, Äthylalkohol, Lithium- und Ammoniumsulfat erhaltenen ganz analog ist.

Bei jedem System, bei dem eine Trennung der flüssigen Phase in zwei nicht mischbare Flüssigkeiten stattfindet, läßt sich eine Temperatur angeben, bei der diese Trennung nicht erfolgen wird. Wenn hierbei keine Änderungen in dem Aggregatzustand der Komponenten des Systems auftreten, dann wird letzteres denselben Charakter wie das ihm entsprechende System mit nur einer einzigen flüssigen Phase aufweisen. Beachtet man dies und vereinfacht so das oben angeführte System⁵⁾, so könnte man behaupten, daß das System $H_2O-C_2H_5OH-LiSO_4-(NH_4)_2SO_4$ ein Schema von Typus (Fig. 13, S. 178) liefert. Gehen wir von diesem Schema aus und verfahren wir genau so wie bei den einfacheren Schemata [vgl. Abschnitte e) und f)], so werden wir die Schemata für den betreffenden Fall ableiten können.

¹⁾ *Z. phys. Chem.* **22** (1897), 93—113 und 515—535.

²⁾ *l. c.* **23** (1897), 417—441 und 649—666.

³⁾ *Z. phys. Chem.* **32** (1900), 63—115.

⁴⁾ *l. c.* **65** (1909), 585.

⁵⁾ Die Lage der Punkte und Kurven der Fig. 13 ist für die Fig. 20 und 21 etwas verändert zur Deutlichkeit der in Betracht gezogenen Schemata; für uns, wie überall im vorhergehenden, ist bloß der Charakter der letzteren von Wichtigkeit.

Erhöht (oder erniedrigt) man die Temperatur der Isothermen der Fig. 13, so wird man bei einer bestimmten Temperatur T_0 auf einem der Kurvenpaare des quaternären Gleichgewichts, z. B. auf dem Paare $v'a_2 - va_2$, Fig. 13, eine kritische Lösung in Form irgendeines Vektors K_1K_1' dieses Paares erhalten, der eine noch homogene Lösung darstellt, die, wie aus dem Schema der Fig. 13 ersichtlich, an $Z + V$ gesättigt ist. Bei einer weiteren geringen Temperaturerhöhung muß die Lösung K_1K_1' in zwei zerfallen, von denen die eine an Z , die andere an V gesättigt ist. Das Kurvenpaar $v'a_2 - va_2$ wird nicht mehr stetig sein, und es wird längs des

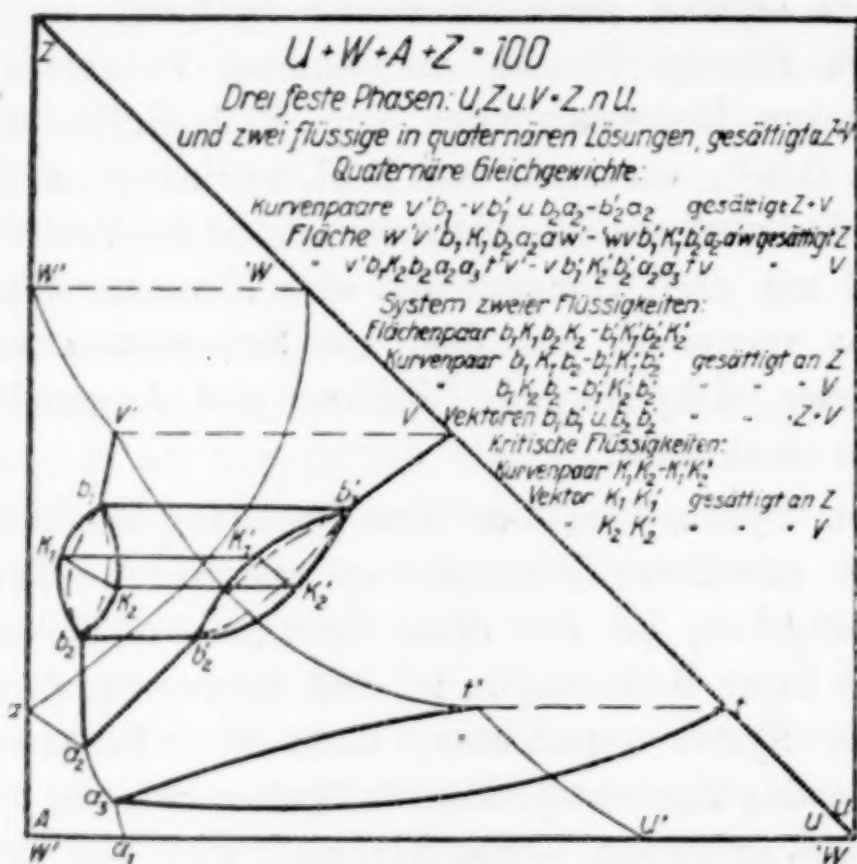


Fig. 20.

Vektors K_1K_1' eine Lücke auftreten. Es wird also bei einer gewissen Temperatur $T > T_0$ aus dem Schema Fig. 13 das Schema der Fig. 20 resultieren.

Das Paar $v'a_2 - va_2$ der Fig. 13 muß in Fig. 20 in zwei Teile, z. B. $v'b_1 - vb_1'$ und $b_2a_2 - b_2'a_2$ zerfallen, die homogene quaternäre, an $Z + V$ gesättigte Lösungen geben. Zwischen diesen Teilen bildet sich das Gebiet der quaternären Lösungen, die in zwei flüssige Schichten zerfallen. Dieses binodale Gebiet¹⁾ muß von den Gebieten der homogenen, an Z bzw. V gesättigten Lösungen durch gewisse Kurven abgegrenzt werden, die durch die Endpunkte der Vektoren b_1b_1' und b_2b_2' hindurchgehen.

¹⁾ Z. phys. Chem. 59 (1907), 651; 22 (1897), 97.

Ist das binodale Gebiet von den an Z gesättigten Lösungen (das Flächenpaar $w'v'a_2aw' - 'wva_2a'w$ Fig. 13) durch das Paar $b_1K_1b_2 - b_1'K_1'b_2'$ (Fig. 20) und von den an V gesättigten Lösungen (das Flächenpaar $v'a_2a_3t'v' - va_2a_3tv$ Fig. 13) durch das Kurvenpaar $b_1K_2b_2 - b_1'K_2'b_2'$ (Fig. 20) abgegrenzt, dann stellt das Flächenpaar $b_1K_1b_2K_2 - b_1'K_1'b_2'K_2'$ die Begrenzungen des binodalen Gebiets dar.

Das Kurvenpaar $b_1K_1b_2 - b_1'K_1'b_2'$ gibt Lösungen an, die eine unendliche Reihe von Flüssigkeiten darstellen, die nur an der einen Komponente Z gesättigt sind und sich paarweise untereinander im Gleichgewicht befinden: jeder Lösung auf dem Paare $b_1K_1 - b_1'K_1'$ entspricht eine mit ihr im Gleichgewicht befindliche Lösung des Paares $K_1b_2 - K_1'b_2'$ und beide sind an Z gesättigt. Ebenso gibt das Kurvenpaar $b_1K_2b_2 - b_1'K_2'b_2'$ paarweise zueinander konjugierte Lösungen, die an der einen Komponente V gesättigt sind. Die Vektoren K_1K_1' und K_2K_2' dieser beiden Paare stellen sogenannte kritische Lösungen dar, d. h. Lösungen, die sich selbst konjugiert sind. Der erste Vektor K_1K_1' ist, wie jeder in dem Paare enthaltene Vektor, an Z , der andere, K_2K_2' , an V gesättigt.

Das binodale Flächenpaar stellt, wie angegeben, eine unendliche Anzahl ($t = 4 - 2$, da ja nur zwei flüssige Phasen vorliegen und weiter nichts) quaternärer Lösungen dar, die in zwei flüssige, an keiner der Komponenten gesättigten Schichten zerfallen. Jeder Lösung innerhalb des Paares $b_1K_1K_2 - b_1'K_1'K_2'$ konjugiert eine mit ihr im Gleichgewicht befindliche Lösung innerhalb des Paares $K_1K_2b_2 - K_1'K_2'b_2'$. Auf dem Paare $K_1K_2 - K_1'K_2'$, das die kritischen Lösungen K_1K_1' und K_2K_2' verbindet, befinden sich Lösungen, die so wie K_1K_1' und K_2K_2' miteinander konjugiert sind; sie unterscheiden sich jedoch dadurch von diesen, daß sie, wie all die Lösungen innerhalb der binodalen Flächen, an keiner der Komponenten gesättigt sind.

Die Vektoren b_1b_1' und b_2b_2' , deren Endpunkte Ausgangspunkte für drei von ihnen ausgehende Zweige sind, stellen das Gleichgewichtssystem L_1 (die eine Flüssigkeit) + L_2 (die andere Flüssigkeit) + Z + V dar, d. h. zwei flüssige Schichten, von denen jede an Z + V gesättigt ist und sich miteinander im Gleichgewicht befinden. Das Schema der Fig. 20 unterscheidet sich demnach vom Schema Fig. 13 nur durch folgende Eigentümlichkeiten in den quaternären Lösungen: Die an Z und V gesättigten Lösungen werden entsprechend durch die Flächenpaare $w'v'b_1K_1b_2a_2aw' - 'wvb_1'K_1'b_2'a_2a'w$ und

$v' b_1 K_2 b_2 a_2 a_3 t' v' - v b'_1 K'_2 b'_2 a_2 a_3 t v$ dargestellt. Die an $Z + V$ gesättigten Lösungen werden in Form von Abschnitten $v' b_1 - v b'_1$ und $b_2 a_3 - b'_2 a_3$ dargestellt, von denen das erste Paar Lösungen mit einem größeren Gehalt an Z gibt als das letztere. Die übrigen Unterschiede sind schon früher angeführt. Zur vollständigen Charakteristik des betreffenden Systems ist noch folgendes zu bestimmen: die Lage der Vektoren $b_1 b'_1$ und $b_2 b'_2$, die Umrisse der Begrenzungskurven des binodalen Gebiets, die Umrisse des Kurvenpaares $K_1 K_2 - K'_1 K'_2$ der kritischen Lösungen und mindestens je ein Kurvenpaar innerhalb des binodalen Gebiets. Nur dann werden wir, in Anlehnung an die oben gelösten Aufgaben¹⁾, imstande sein, sämtliche diesbezügliche Fragen mehr oder minder genau graphisch zu entscheiden.

2. Wir wollen nun annehmen, daß sich bei weiterer Temperaturerhöhung der isothermischen Untersuchungen das binodale Gebiet fortwährend vergrößert²⁾, d. h. daß sich das Flächenpaar $b_1 K_1 b_2 K_2 - b'_1 K'_1 b'_2 K'_2$ fortwährend erweitert, indem es auf dem Schema einen immer größeren und größeren Raum einnimmt. Dann wird bei einer gewissen vollkommen bestimmten Temperatur T_1 das Kurvenpaar $b_1 K_1 b_2 - b'_1 K'_1 b'_2$ das die ternären an Z gesättigten Lösungen $Z + W + A$ darstellende Paar $w' a - 'w a$ berühren, d. h. die Kurve der linken Punkte $b_1 K_1 b_2$ wird die Gerade $w' a$ der linken Punkte der Vektoren der ternären Lösungen und die Kurve $b'_1 K'_1 b'_2$ die Kurve $'w a$ berühren. Diese Berührung kann offenbar nur längs des Vektors $K_1 K'_1$ stattfinden, der auf dem Paare $b_1 K_1 b_2 - b'_1 K'_1 b'_2$ die einzige Lösung darstellt, die sich selbst konjugiert ist und — wie die Punkte der Kurve $'w a$ — an der Komponente Z gesättigt ist. Würde die Berührung längs eines anderen Vektors des binodalen Paares stattfinden, so müßte zugleich eine Berührung mit dem Vektor erfolgen, der dem ersten konjugiert ist, d. h. es würde keine Berührung, sondern ein Schneiden vorliegen.

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Ch.* **151** (1926), 202—213.

²⁾ B. R. DE BRUIN (*Z. phys. Chem.* **32** (1900), 78 u. 114, 4, a, 1) hat experimentell gefunden, daß bei ununterbrochenem Erhöhen der Temperatur die in dem System vorhandene Liquefaction verschwinden kann, um dann wieder von neuem bei weiterer Erhöhung der Temperatur zu erscheinen. Ich möchte noch hinzufügen — und das ist für die Behandlung von petrologischen Problemen über die Differenzierung der Magmen sehr wichtig —, daß hieraus sich ergibt, wie vorsichtig man bei Verneigung der Liquefaction in komplizierten Lösungen vorgehen muß, wenn man nicht Schritt für Schritt das große Temperaturbereich solcher Lösungen untersucht hat.

Somit wird in der ternären gesättigten Lösung bei der Temperatur T_1 die kritische Lösung $K_1 K_1'$ erscheinen, ohne die Stetigkeit der Kurve $'wa$ zu beeinträchtigen. Das Schema für diesen Fall wird sich also durch nichts von dem der Fig. 20 unterscheiden mit der Ausnahme, daß die Kurven $b_1 K_1 b_2$ und $b_1' K_1' b_2'$ die Gerade $w'a$ und die Kurve $'wa$ längs des Vektors $K_1 K_1'$ berühren werden. Dieser letztere wird also eine ternäre, an Z gesättigte Lösung darstellen.

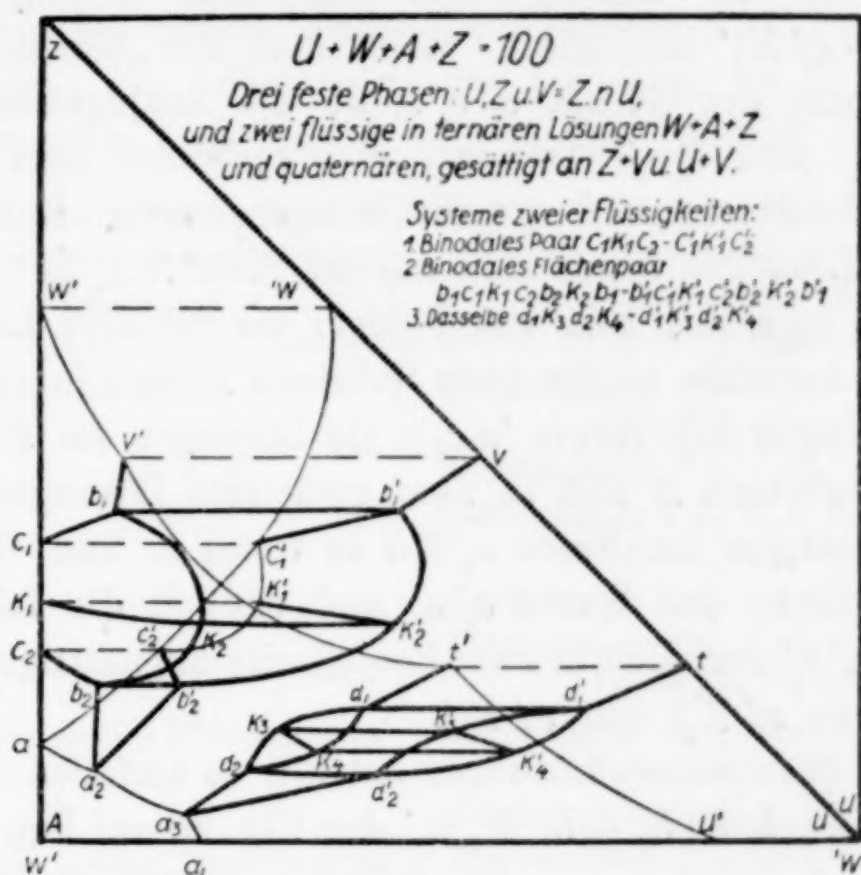


Fig. 21.

3. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur wird die Berührung in ein Schneiden übergehen — das Paar der binodalen Kurven $b_1 K_1 b_2 - b_1' K_1' b_2'$ wird mit dem Paare $w'a - 'wa$ je zwei gemeinsame Vektoren haben müssen, weil in den durch das letzte Paar dargestellten ternären Lösungen eine Trennung der Schichten eintreten wird. Anstatt des Schemas Fig. 20 werden wir für diese Temperatur ein Schema vom Typus Fig. 21 haben. Wie auf dieser gezeigt wird, kann hierbei gleichzeitig ein zweites binodales Gebiet auf dem Paare $t'a_3 - ta_3$ entstehen.

Die Fig. 21 unterscheidet sich von der Fig. 20 folgendermaßen: Das Paar $w'a - 'wa$ der ternären Lösungen ist in zwei Teile $w'c_1 - 'wc_1'$ und $c_2 a - c_2' a$ zerfallen, die ternäre an Z gesättigte Lösungen $Z + W + A$ geben, von denen die mit einem größeren Z-Gehalt durch den ersten Teil, und die mit einem geringeren

Z-Gehalt durch den zweiten Teil $c_2 a - c_2' a$ dargestellt werden. Die äußersten Vektoren $c_1 c_1'$ und $c_2 c_2'$ dieser Teile stellen das Gleichgewicht $L_1 + L_2 + Z$ dar und sind Lösungen, die sich miteinander im Gleichgewicht befinden können. Ihre Endpunkte dienen als Ausgangspunkte für das binodale Paar der ternären Lösungen $c_1 K_1 c_2 - c_1' K_1' c_2'$, das die paarweise einander konjugierte ungesättigte ternäre Lösungen und eine ebenfalls ungesättigte sich selbst konjugierte Lösung $K_1 K_1'$ gibt. Jeder Lösung auf dem Paare $c_1 K_1 - c_1' K_1'$ ist eine mit ihr im Gleichgewicht befindliche Lösung auf dem Paare $c_2 K_1 - c_2' K_1'$ konjugiert. Zieht man die „bindende Gerade“ (tieline) in Form der Gerade $c_1' c_2'$, die die konjugierten ternären Lösungen $c_1 c_1'$ und $c_2 c_2'$ vereinigt, und verbindet man gedanklich die rechten Punkte c_1' und c_2' (die entsprechenden linken Punkte der ternären Lösungen liegen stets auf der Seite $Z A$) mit der Ecke Z des Quadrats, so erhält man vier Felder: die ternären Lösungen im Felde $'wZ c_1'$ zerfallen in die feste Substanz Z und in eine der gesättigten Lösungen der Kurve $'w c_1'$; die Lösungen im Felde $c_1' Z c_2'$ in die feste Substanz Z und in zwei gesättigte Lösungen $c_1 c_1'$ und $c_2 c_2'$; die Lösungen im Felde $c_2' Z a$ in festes Z und eine der gesättigten Lösungen der Kurve $c_2' a$, und endlich die Lösungen im Felde $c_1' K_1' c_2' c_1'$ zerfallen in zwei konjugierte ungesättigte Lösungen auf den Kurven $c_1' K_1'$ und $c_2' K_1'$.

Was die quaternären Lösungen betrifft, so zerfallen die stetigen binodalen Paare $b_1 K_1 b_2 - b_1' K_1' b_2'$ der Fig. 20 auf Fig. 21 in zwei Teile $b_1 c_1 - b_1' c_1'$ und $b_2 c_2 - b_2' c_2'$; jedem Vektor des ersten Teils ist ein mit ihm im Gleichgewicht befindlicher Vektor des zweiten Teils konjugiert. Die äußersten Vektoren $b_1 b_1'$ und $b_2 b_2'$, die dasselbe darstellen wie auf Fig. 20, müssen offenbar auf Fig. 21 noch mehr auseinander rücken. Die kritische Lösung $K K_1$ der ersteren Figur ist hier verschwunden, indem sie sich in die ternäre Lösung $K_1 K_1'$ verwandelt hat, die sich von der in Fig. 20 dadurch unterscheidet, daß sie nicht mehr an Z gesättigt ist. Sonst ist auf dem Paare $K_1 K_2 - K_1' K_2'$ der selbstkonjugierten Vektoren nur eine kritische Lösung $K_2 K_2'$ der Fig. 21 an V gesättigt. Das Paar der binodalen Flächen, d. h. das Gebiet der heterogenen Gleichgewichte hat sich auf Kosten der an Z , $Z + V$, V gesättigten Lösungen vergrößert, indem es sich in das Flächenpaar $b_1 c_1 K_1 c_2 b_2 K_2 b_1 - b_1' c_1' K_1' c_2' b_2' K_2' b_1'$ mit einem größeren Flächeninhalt als der des analogen Paares der Fig. 20 verwandelte. Das Paar der binodalen Flächen $d_1 K_3 d_2 K_4 - d_1' K_3' d_2' K_4'$ auf dem Paare $t' a_3 - t a_3$ hat

dieselbe Beziehung zur Fig. 20 wie das Paar $b_1 K_1 b_2 K_2 - b_1' K_1' b_2' K_2'$ der Fig. 20 zur Fig. 13.

Alles oben dargelegte bezüglich der quaternären Gleichgewichte des Schemas 21 läßt sich durch folgende Tabelle zusammenfassen.¹⁾

4. Eine weitere Temperaturerhöhung der isothermischen Untersuchungen kann eine immer größere Zunahme beider binodalen Gebiete herbeiführen. In diesem Falle muß das binodale Paar $b_1 K_2 b_2 - b_1' K_2' b_2'$ Fig. 21 bei einer vollkommen bestimmten Temperatur das Paar $d_1 K_3 d_2 - d_1' K_3' d_2'$ berühren. Hierbei müssen offenbar, wie im vorigen Falle, die Vektoren $K_2 K_2'$ und $K_3 K_3'$ zusammenfallen, die selbstkonjugierte kritische, an V gesättigte Lösungen darstellen (vgl. Nr. 16 und 17 der Tabelle).

Tabelle quaternärer Gleichgewichte zum Schema 21.

Nr.	Lösungen	geometrische Gebilde
1	Gesättigt an Z	Flächenpaare $w' v' b_1 c_1 - w v b_1' c_1'$ und $c_2 b_2 a_2 a - c_2' b_2' a_2' a$.
2	„ „ $Z + V$	Kurvenpaare $v' b_1 - v b_1'$ u. $b_2 a_2 - b_2' a_2'$.
3	„ „ V	Flächenpaar $v' b_1 K_2 b_2 a_2 a_3 d_2 K_3 d_1 t' v' - v b_1' K_2' b_2' a_2' a_3 d_2' K_3' d_1' t v$.
4	„ „ $V + U$	Kurvenpaar $t' d_1 - t d_1'$ u. $d_2 a_2 - d_2' a_2'$.
5	„ „ U	Flächenpaar $t' d_1 K_4 d_2 a_2 a_1 u' t' - t d_1' K_4' d_2' a_2' a_1 u t$.
6	System zweier Flüssigkeiten	Flächenpaar $b_1 c_1 K_1 c_2 b_2 K_2 b_1 - b_1' c_1' K_1' c_2' b_2' K_2' b_1'$.
7	„ „	Flächenpaar $d_1 K_3 d_2 K_4 - d_1' K_3' d_2' K_4'$.
8	System zweier Flüssigkeiten gesättigt an Z	Kurvenpaare $b_1 c_1 - b_1' c_1'$ und $b_2 c_2 - b_2' c_2'$.
9	System zweier Flüssigkeiten gesättigt an $Z + V$	Vektoren $b_1 b_1'$ und $b_2 b_2'$.
10	System zweier Flüssigkeiten gesättigt an V	Kurvenpaar $b_1 K_2 b_2 - b_1' K_2' b_2'$.
11	System zweier Flüssigkeiten gesättigt an V	„ $d_1 K_3 d_2 - d_1' K_3' d_2'$.
12	System zweier Flüssigkeiten gesättigt an $V + U$	Vektoren $d_1 d_1'$ und $d_2 d_2'$.
13	System zweier Flüssigkeiten gesättigt an U	Kurvenpaar $d_1 K_4 d_2 - d_1' K_4' d_2'$.
14	Kritische Flüssigkeiten	„ $K_1 K_2 - K_1' K_2'$.
15	„ „	„ $K_3 K_4 - K_3' K_4'$.
16	Kritische Flüssigkeit gesättigt an V	Vektor $K_2 K_2'$.
17	Kritische Flüssigkeit gesättigt an V	„ $K_3 K_3'$.
18	Kritische Flüssigkeit gesättigt an V	„ $K_4 K_4'$.

¹⁾ Vgl. bei SCHREINEMAKERS, *Z. phys. Chem.* 59 (1907), 655.

Tabelle der verschiedenartigen isobaren Gleichgewichte im einfachsten quaternären Systeme.

Nr.	Verschiedene Gleichgewichte	Zahl der verschiedenen Systeme	Zahl der festen Phasen	Zahl der verschiedenen Zusammensetzungen	Die entsprechenden geometrischen Gebilde in Fig. 22
	Binäre	$\frac{4 \cdot 3}{1 \cdot 2} = 6$	2	$\infty^2 - 3 + 1 = 1$	Einzelne Punkte oder Vektoren, die binäre Eutektika darstellen.
1	ux	(1)	ux	1	Punkt g auf der Diagonalen.
2	uy	(2)	uy	1	Vektor $'ii'$, der sich an der Diagonale und der linken Seite der Quadrats anlehnt.
3	ux	(3)	ux	1	Punkt f auf der linken Seite des Quadrats.
4	xy	(4)	xy	1	Vektor $m'x$ auf der Basis des Quadrats.
5	xz	(5)	xz	1	Punkt h auf der Basis des Quadrats.
6	yz	(6)	yz	1	Vektor Zm' auf der Basis des Quadrats.
	Ternäre	$\frac{4 \cdot 3 \cdot 2}{1 \cdot 2 \cdot 3} = 4$	2	$\infty^3 - 3 + 1 = \infty^1$	Gesamtheit der Punkte auf den Kurven oder Vektoren auf den Kurvenpaaren.
7	uxy	(1)	ux		Vektoren des Paares $d'g - dg$ (linke Punkte auf $d'g$, rechte auf dg).
8	"		uy	"	Vektoren des Paares $'d'd - 'id$.
9	"		xy	"	" " " $d'm' - dX$.
10	uxz	(2)	ux	"	Punkte der Kurve bg .
11	"		uz	"	" " " bf .
12	"		xz	"	" " " bh .
13	uyz	(3)	uy	"	Vektoren des Paares $ei' - 'e'i$.
14	"		uz	"	" " " $ef - 'ef$.
15	"		zy	"	" " " $eZ - 'e'k$.
16	xyz	(4)	xy	"	" " " $e m' - e_1 X = e m' - e_1' m_1'$ (vertikal gestellte Vektoren). ¹⁾
17	"		xz	"	Vektoren des Paares $eh - e_1 h = eh - e_1' h$ (vertikal gestellte Vektoren).
18	"		yz	"	Vektoren des Paares $eZ - e_1' k = eZ - e_1' k$ (vertikal gestellte Vektoren).

Einzelne Punkte oder Vektoren, die ternäre Eutektika

18																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

1) Die vertikal gestellten Vektoren außer $e e_1'$, $m' m_1'$ und $Z k_1'$ sind auf der Fig. 22 nicht aufgezeichnet.

§ 3. Der einfachste Fall eines isobaren Gleichgewichts in einem quaternären System.

Zum Schluß über quaternäre Systeme möchte ich noch bei dem einfachsten Schema¹⁾ kurz verweilen, das man erhielt, wenn man bei einem quaternären System, in dem als feste Phasen nur die Komponenten U, X, Y, Z selbst sind, die Temperatur änderte. Mit Hilfe der obigen Darlegungen lassen sich auch in dieses einfache Schema alle möglichen Komplikationen einführen.

Die Anzahl der verschiedenartigen Gleichgewichte in diesem System ist gegeben durch die Anzahl Kombinationen aus vier Komponenten zu zwei, drei und vier. So ist z. B. die Anzahl der verschiedenen Dreistoffsysteme $= \frac{4 \cdot 3 \cdot 2}{1 \cdot 2 \cdot 3} = 4$, d. h. uxy, uxz, uyz und xyz . Die Zahl der Legierungen (oder, was dasselbe ist, der Lösungen) verschiedener Zusammensetzung in jedem dieser Gleichgewichtssysteme beträgt ∞^f , wo f bei konstantem Druck und variabler Temperatur gleich ist: $f = n - r + 1$. So ist, z. B., die Zahl der quaternären Legierungen mit nur einer einzigen festen Phase gleich $\infty^{f=4-2+1} = \infty^3$, was auf dem gegebenen Diagramm durch die Vektoren zum Ausdruck kommt, deren linke und rechte Punkte auf bestimmten Flächenteilen des Schemas angeordnet sind, wobei jedem linken Punkte eine unendliche Anzahl rechter Punkte entspricht, die auf der Horizontalen dieses linken Punktes liegen, d. h. also ∞^1 Vektoren. Alsdann wird die Zahl der verschiedenen Legierungen, die nur an einer der Komponenten gesättigt sind, gleich sein ∞^3 : der Anzahl der Punkte auf einer Fläche (∞^2) multipliziert mit der Anzahl Punkte auf einer Geraden (∞^1).

Sämtliche verschiedenartige Gleichgewichte des Systems sind in der vorstehenden Tabelle aufgezählt, in der auch die diesen entsprechenden geometrischen Gebilde der Fig. 22 angegeben sind. In der Tabelle sind die speziellen, nur an einer Komponente gesättigten Systeme, d. h. Legierungen aus zwei, drei oder vier Komponenten mit nur einer festen Phase, fortgelassen.

Fig. 22 mit allen auf ihr dargestellten Legierungen der Tabelle bestimmt vollkommen nur die binären und ternären Gleichgewichte des gegebenen quaternären Systems. Bezüglich der binären Gleichgewichte ist dies ganz offensichtlich. Was die ternären betrifft,

¹⁾ Vgl. F. A. H. SCHREINEMAKERS, l. c. 45 (1903), 582—585; H. E. BONKE, „Über Vierstoffsysteme“, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 98 (1916), 203—222.

so genügen schon zwei Beispiele, um die Richtigkeit unserer Behauptung zu zeigen. Nehmen wir z. B. den Vektor $n'n$, der, wie aus Fig. 22 ersichtlich, das System XYU darstellt. Würde der linke Punkt n' auf der Kurve gd' liegen, so würde der Vektor eine an $X+U$ gesättigte Legierung darstellen. Da nun dieser Punkt innerhalb des Gebietes $gd'm'Xg$ liegt, so ist $n'n$ an der Komponente X übersättigt (die Menge der Komponente X ist für alle Punkte rechts von gd' größer als die in gesättigter Lösung). Bei einer Temperaturerniedrigung wird die Komponente X auszuscheiden beginnen und folglich der linke Punkt n' sich von X

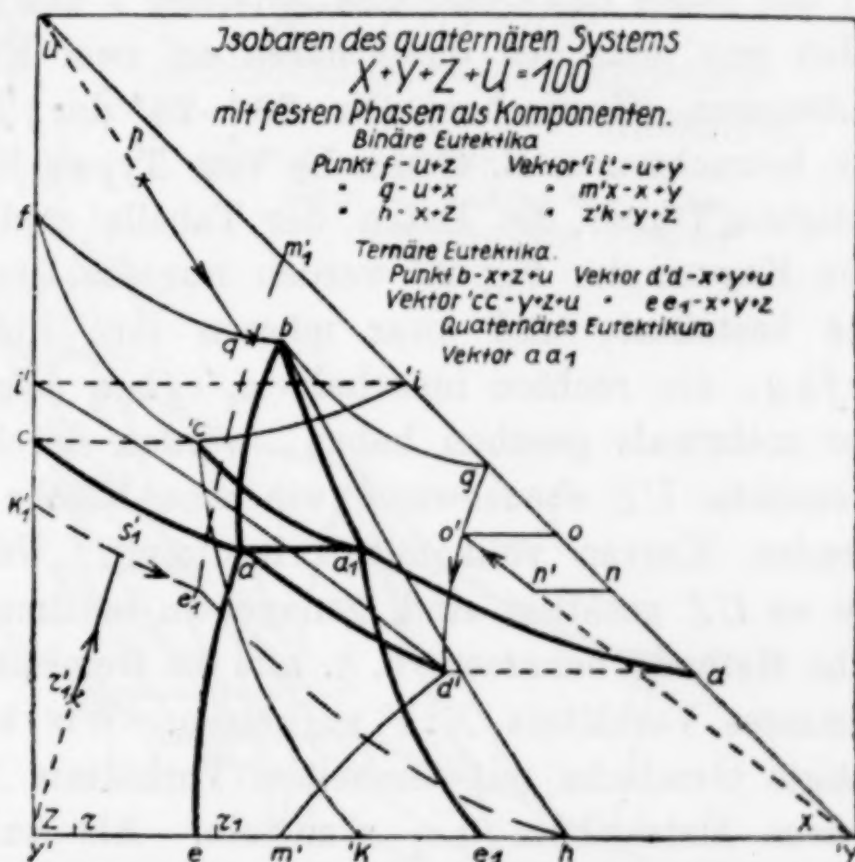


Fig. 22.

entfernen (der rechte Punkt wird beim System XYU stets auf der Diagonalen liegen). Verbindet man nun X mit n' und verlängert die Gerade Xn' bis zum Schnitt mit der Kurve gd' der linken Punkte, so erhält man einen Vektor $o'o$; beginnend von diesem wird sich bei weiterem Sinken der Temperatur bereits $X+U$ ausscheiden und der Vektor wird sich verschieben nach der Seite der tieferen Temperatur, d. h. er wird bis zum ternären Eutektikum $d'd$ heruntergehen. Beim Zusammenfallen von $o'o$ mit $d'd$ wird sich das durch den Vektor $d'd$ dargestellte eutektische Gemisch $X+Y+U$ bei konstant bleibender Temperatur ausscheiden. Der Kristallisationsweg der betreffenden Lösung wird somit durch die gebrochene Gerade $n'o'd'$ ausgedrückt, und zwar werden sich die rechten

Punkte der Lösung die ganze Zeit auf der Diagonalen zwischen o und d befinden. Ferner wird der Kristallisationsweg des ternären, durch den Punkt p dargestellten Gemisches (von der Zusammensetzung XZU) durch die gebrochene Gerade pqb , wie durch Pfeile angegeben, ausgedrückt. Endlich läßt sich der Kristallisationsweg für die Gemische XYZ , beispielsweise für das an der Komponenten Z übersättigte Gemisch rr_1 , ebenfalls angeben, wenn man nur diesen Vektor durch den durch ihren linken Punkt r vertikal gerichteten Vektor rr_1' ersetzt: dieser Weg ist die gebrochene Gerade $r_1's_1'e_1'$, der die rechten Punkte der Vektoren angibt (die linken befinden sich stets auf der Basis des Quadrates zwischen r und e_1).

Wir wollen uns jetzt den quaternären an zwei Komponenten gesättigten Lösungen (Gemischen) (Nr. 23—28 der Tabelle) zuwenden. Wir betrachten z. B. Gemische vom Typus Nr. 25, d. h. an UZ gesättigte. Durch die Daten der Tabelle und durch die entsprechenden Kurven der Fig. 22 werden nur die Umrisse dieser Art Gemische bestimmt, und zwar müssen ihre linken Punkte innerhalb $acfb a$, die rechten innerhalb $a_1'cfb a_1$ liegen. Allein, wie wir früher mehrmals gesehen haben, werden durch diese Angaben die Gemische UZ ebensowenig wie eine Fläche durch vier auf ihr liegenden Kurven vollkommen bestimmt. Um sämtliche Gemische, die an UZ gesättigt sind, genauer zu bestimmen, können wir die übliche Methode benutzen, d. h. alle die Gemische ermitteln, die ein bestimmtes Verhältnis $X:Y$ aufweisen. Wir können z. B. an UZ gesättigte Gemische mit demselben Verhältnis $X:Y$ wie in dem quaternären Eutektikum aa_1 ermitteln. Als äußerste Vektoren aller dieser Gemische, deren Anzahl $= \infty^{4-3+1-1} = \infty^1$, werden der Vektor aa_1 und der Vektor, der weder X noch Y enthält, also der Punkt f dienen. Hat man einige intermediäre Gemische mit dem Verhältnis $X:Y = a_2 a : aa_1$ (siehe Fig. 22a)¹⁾ durch Versuche bestimmt, so erhält man das Paar $fna - fn_1 a_1$ (Fig. 22a, S. 215), das alle derartigen Gemische liefert. Und wiederum: je mehr solche Paare man bestimmt, um so genauer wird man alle an UZ gesättigten Lösungen finden und allgemein alle diesbezüglichen Fragen graphisch lösen können.

Jetzt ist es ganz klar, daß es zur vollständigen Erforschung des vorliegenden quaternären isobaren Systems notwendig ist, Kor-

¹⁾ In Fig. 22a muß der Punkt a_2 auf der linken Seite des Quadrates im Schnittpunkte dieser mit der verlängerten Geraden $a_1 a$ liegen. Diese Figur ist ein oberer Teil der Fig. 22.

relationen zwischen den Punkten der linken und der rechten Flächen-
teile in allen sechs verschiedenen Systemen (Nr. 23—28, S. 210—211)
zu ermitteln, d. h. die dem Paar $fna - fn_1a$ des Systems 25 analogen
Paare in allen diesen Systemen zu bestimmen. Genau so, wie es
zur vollständigen Bestimmung der ternären Systeme nötig ist, sämt-
liche Kurven zu besitzen, die an zwei Komponenten gesättigt sind
und ferner, je mehr Punkte man auf diesen Kurven ermittelt, um
so genauer wird die Konstruktion der Kristallisationswege der ter-
nären Systeme sein; ebenso hier: je mehr Kurvenpaare man in all

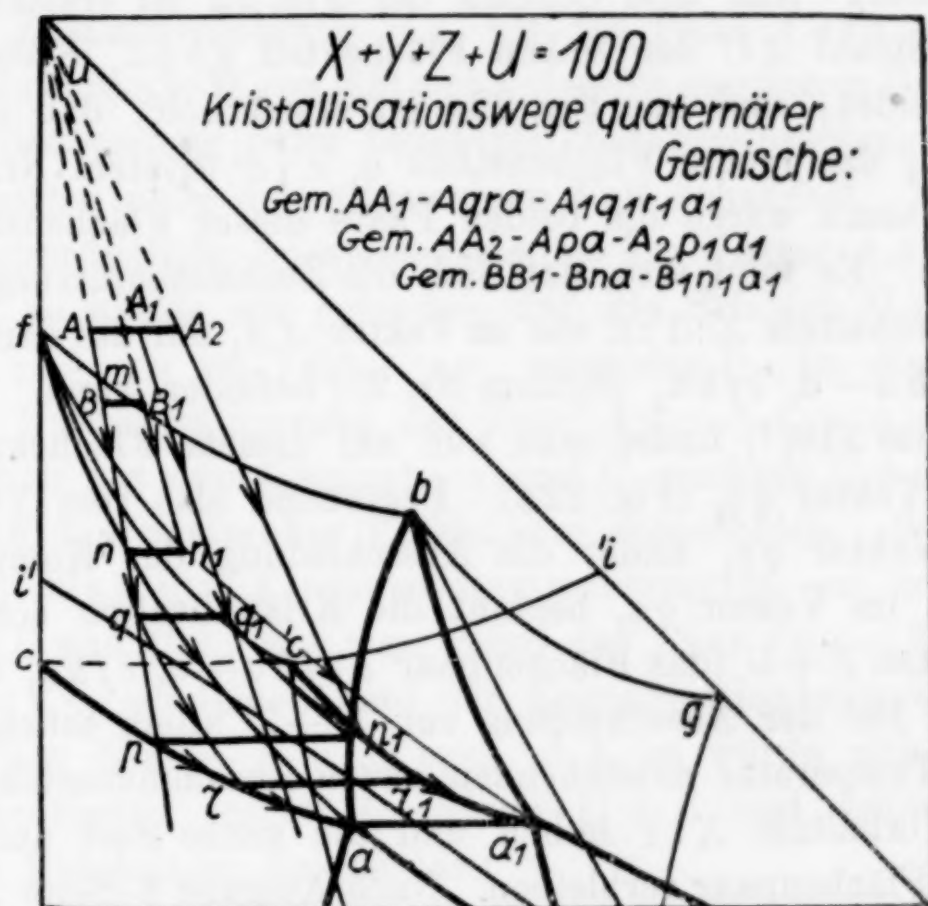


Fig. 22a.

den sechs quaternären, an zwei Komponenten gesättigten Systemen
experimentell findet, um so genauer wird man die Kristallisations-
wege des vorliegenden quaternären Gemisches konstruieren können.

In der Tat, es sei eine Zusammensetzung AA_1 gegeben und
es wird gewünscht, den Kristallisationsweg derselben auf dem
(Fig. 22a) gegebenen Schema zu finden. Nach der Lage des Vek-
tors auf dem Schema schließen wir, daß das Gemisch AA_1 an U
übersättigt ist. Folglich wird diese Komponente bei Erniedrigung
der Temperatur aus der Lösung auszufallen beginnen. Da nun bei
der Ausscheidung der Komponente U allein die Mengen der ande-
ren Komponenten sich im konstantem Verhältnis $X:Y:Z$ befinden
werden, so wird sich der Vektor AA_1 , indem er nach unten rückt,

die ganze Zeit mit seinen Enden an den vom Punkte U ausgehenden Strahlen UA und UA_1 anlehnen (vgl. Seite 193).¹⁾

Endlich wird ein Moment eintreten, wo sich zugleich mit U irgendeine andere der übrigen Komponenten auszuschcheiden beginnen wird. Wir gelangen dann je nach der ursprünglichen Zusammensetzung AA_1 zu irgendeinem Paare der Flächenteile, die an U und an irgendeiner anderen Komponente gesättigt sind, d. h. an den Paaren der Nr. 23—25 der Tabelle auf der S. 210—211 (zu irgendeinem Paar der Nr. 26—28 werden wir nicht gelangen können, da sie an U nicht gesättigt sind). Aus dem Schema der Fig. 22 ist ersichtlich, daß der linke Strahl AU den linken Flächenteil $abgd'$ (System Nr. 23) nicht schneidet, und aus Fig. 22a ist ersichtlich, daß der rechte Strahl UA_1 das rechte Flächenstück $a_1'c'id$ (System Nr. 24) nicht schneidet; somit wären die beiden Paare dieser Flächenstücke ausgeschlossen. Es folgt also, daß sich die Zusammensetzung mit dem gleichen Verhältnis $X:Y:Z$ wie im Vektor AA_1 nur auf dem Flächenpaare $acfb a - a_1'cfb a_1$ (System Nr. 25) befinden kann. Nach Aufgabe 9 (Seite 210)¹⁾ findet man nun auf diesem Flächenpaare den gesuchten Vektor qq_1 (Fig. 22a). Beginnend also vom Vektor AA_1 bis zum Vektor qq_1 findet die Ausscheidung der Komponente U statt, und im Vektor qq_1 beginnt die Kristallisation schon zweier Komponenten $Z + U$ (das Flächenpaar $acfb a - a_1'cfb a_1$ ist an UZ gesättigt). Bei der Ausscheidung von $U + Z$ allein müssen die bei sinkender Temperatur entstehenden neuen Zusammensetzungen stets dasselbe Verhältnis $X:Y$ haben und die ganze Zeit auf dem betreffenden Flächenpaar verbleiben. Nach Aufgabe 8 (Seite 210)¹⁾ läßt sich leicht das Kurvenpaar finden, das den Vektor qq_1 enthält und dasselbe Verhältnis $X:Y$ wie in diesem aufweist. Da nun die Menge der Komponente U fortwährend abnimmt, so werden wir uns abwärts von qq_1 bewegen und gelangen endlich, je nach dem Wert von $X:Y$, entweder zu dem Paare $'ca_1 - ca$ oder zu dem Paare $a_1b - ab$. Da nun das Verhältnis $X:Y$ in diesen beiden Paaren alle Werte von 0 (im Vektor $'cc$ des Paares $'ca_1 - ca$) bis Unendlichkeit (im Punkte b des Paares $a_1b - ab$) annehmen kann, so wird auf irgendeinem dieser Paare ein Vektor zu finden sein, in welchem $X:Y$ denselben Wert wie in qq_1 hat.

Hat man die Konstruktion nach Aufgabe 8 durchgeführt, so erhält man das Paar $qr - q_1r_1$, und zwar befindet sich hier der Vektor rr_1 , wie man sieht, auf dem Paare $'ca_1 - ca$. Beginnend

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 151 (1926).

also vom Vektor qq_1 erfolgt beim Erkalten die Ausscheidung von $U + Z$, und wir erhalten, indem wir uns von qq_1 abwärts längs des Paares $qr - q_1r_1$ bewegen, sämtliche Zusammensetzungen von qq_1 bis rr_1 . Beim Vektor rr_1 beginnt schon die gleichzeitige Ausscheidung von $U + Z$ und Y , und diese setzt sich längs des Paares $'ca - ca_1$ bis zum Vektor aa_1 fort. Letzterer stellt das quaternäre Eutektikum dar, in welchem das Gemisch $X + Y + U + Z$ bei konstanter Temperatur zur Ausscheidung gelangt und zwar in Mengenverhältnissen, die dem Vektor aa_1 entsprechen.

Somit haben wir auf dem Schema den Kristallisationsweg der gegebenen Zusammensetzung AA_1 als das Paar $Aqra - A_1q_1r_1a_1$ ermittelt. In analoger Weise läßt sich unter den gegebenen Bedingungen der Kristallisationsweg jeder beliebigen Zusammensetzung finden.

Wir hatten oben den allgemeinen Fall behandelt. Hätten wir z. B. als ursprüngliche Zusammensetzung den Vektor AA_2 (Fig. 22a) genommen, so hätten wir gefunden, daß die Strahlen UA und UA_2 das Paar $'ca - ca$ im Vektor pp_1 schneiden.¹⁾ In diesem Falle würde der Kristallisationsweg das Paar $Ap a - A_2p_1a_1$ sein, d. h. es würde sich aus dem Gemische zuerst U , nachher $U + Z + Y$ und zum Schluß das quaternäre Eutektikum ausscheiden. Wäre ferner BB_1 (Fig. 22a) die Ausgangszusammensetzung, so würden die Strahlen UB und UB_1 , wie man sieht, das Paar $fna - fn_1a_1$ längs des Vektors nn_1 schneiden, und der Kristallisationsweg würde folglich das Paar $Bna - B_1n_1a_1$ sein, d. h. es würde sich bei Temperaturerniedrigung zuerst U , sodann $U + Z$ und schließlich das quaternäre Eutektikum ausscheiden.²⁾

¹⁾ Damit die Strahlen UA und UA_2 das Kurvenpaar $'ca_1 - ca$ in einem diesem Paare zugehörigen Vektor schneiden, ist es notwendig und hinreichend, daß die Schnittpunkte der entsprechenden Strahlen und der Zweige des Paares auf einer horizontalen Geraden liegen; nur dann wird der Schnittpunkt pp_1 ein wirklicher Vektor sein — schiefe (nicht horizontale) Vektoren gibt es auf dem Diagramm nicht. Ist diese Bedingung erfüllt, so wird die Gerade im Raume, die den beiden Strahlen UA und UA_2 entspricht, die Kurve im Raume schneiden, die dem Kurvenpaare des Diagramms entspricht.

²⁾ Auf Fig. 22 könnte man Isothermen ziehen, völlig dem gleichkommend, wie es für ternäre isobare Gleichgewichte getan wird, wobei es wohl genügt, solche Isothermen nur allein auf der rechten oder linken der entsprechenden Flächen zu ziehen. Dieses ist bloß wegen Vereinfachung des Schemas nicht getan worden. Es wäre vielleicht nicht unnütz zu bemerken, daß es für eine völlige Feststellung solch eines quaternären Systems notwendig ist, wie es aus dem obenerwähnten leicht zu berechnen ist, mindestens 95 (!) genaue Analysen zu machen. Es ist selbstverständlich, daß alle Darstellungen sehr viel anschaulicher werden, wenn wir nicht einfarbige, sondern zwei- oder dreifarbige Diagramme benützen werden.

V. Quintäre Systeme.

Quintäre Systeme $a + b + c + d + e = \text{const.}$ lassen sich, wie auf S. 186 dieser Zeitschrift, Bd. 151, dargelegt, durch zwei Punkte einer Ebene darstellen. Zum erstenmal wurden solche Zweipunkt- oder Vektordiagramme in der Mineralogie von E. S. FEDOROFF im Jahre 1909 angewandt.¹⁾ Für die Darstellung quintärer Systeme erschienen neulich Drei- und Mehrpunktdiagramme von H. E. BOEKE²⁾ und von Dr. HOMMEL.³⁾ Wie es aus der vorliegenden Abhandlung ersichtlich ist, stellt die hier vorgeschlagene Methode eine Weiterentwicklung der Methode der Darstellung der 3- und 4-Komponentensysteme dar.

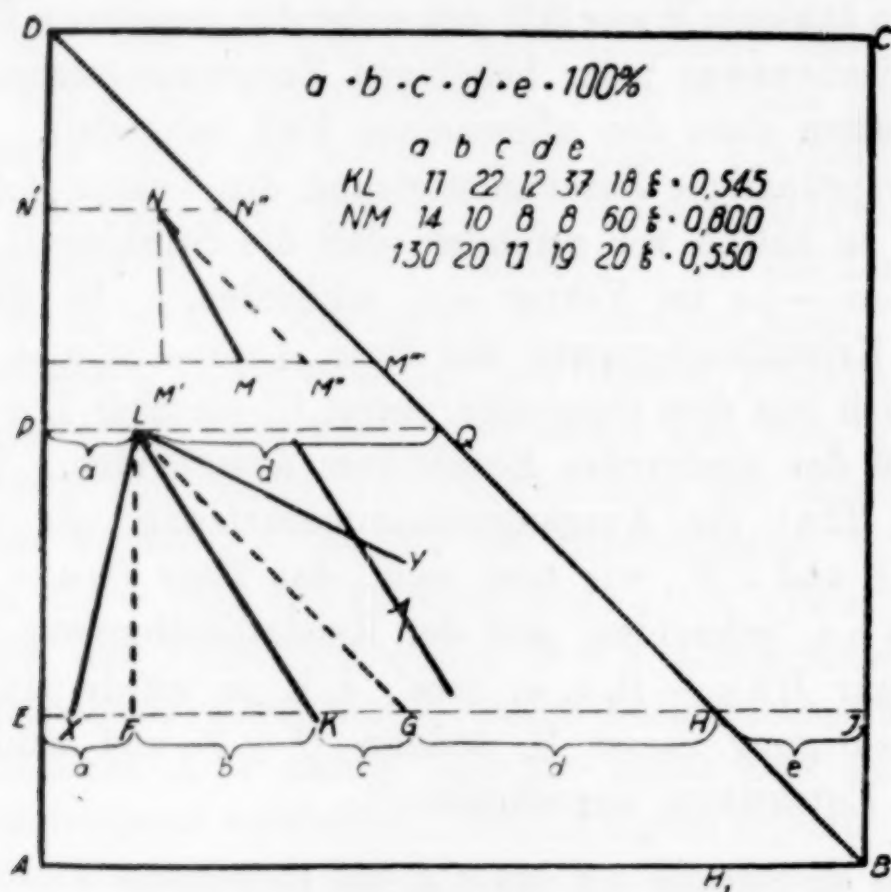


Fig. 23.

Die Methode des Verfassers.

a) Konstruktion und Ablesen.

Wir nehmen, wie früher für Systeme aus drei oder vier Komponenten, ein Rechteck oder Quadrat $ABCD$ (Fig. 23) und teilen es durch die Diagonale BD in zwei Hälften. Es sei nun gewünscht, eine Zusammensetzung aus fünf Komponenten $a + b + c + d + e$

¹⁾ Verhandlung d. Berginstituts, Petersburg 2 (1909), Lieferung 3, 213—228.

²⁾ Neues Jahrbuch für Mineralogie usw. 2 (1916), Heft 2, 109—148.

³⁾ „Grundzüge d. Systematischen Petrographie auf genetischer Grundlage“, Bd. I, „Das System“, Berlin (1919), 6—9, Tafel 1.

$= 100\%$ = der Seite des Quadrates¹⁾ graphisch darzustellen. Wie früher tragen wir zuerst auf der Seite AD vom Punkte A aufwärts die Menge der äußeren Komponenten e ($= 18\%$ d. h. etwa 11,5 mm) auf. Von dem erhaltenen Punkte E tragen wir auf der zur Basis des Quadrates parallelen Linie EJ die Komponente auf, und zwar in einer bestimmten, auf der rechten Hälfte des Quadrates angegebenen Reihenfolge: $EF = a$ ($= 11 =$ etwa 7 mm), $FK = b$ ($= 22 =$ etwa 14 mm), und $KG = c$ ($= 12 =$ etwa 7,5 mm); dann gibt der Abschnitt GH die Menge der Komponente d ($= 37\%$), da $HJ = JB = AE = e$ ist. Von den Punkten F und G ziehen wir endlich Gerade, die der linken Seite und der Diagonalen des Quadrates entsprechend parallel sind und verlängern sie bis zum Schnittpunkt L ; dann stellt der Vektor KL die gewünschte Zusammensetzung dar.

Da in dem rechtwinkligen gleichschenkligen Dreiecke $DP = PQ$ und nach der Konstruktion $PQ = PL + LQ = a + d$ ist, so läßt sich der figurative Vektor noch einfacher erhalten. Trägt man nämlich auf der Seite AD die Strecke $AE = e$ und auf der durch E gehenden Horizontalen den Abschnitt $EK = a + b$ auf, so erhält man den unteren Punkt K des Vektors; trägt man dann auf der Seite DA von D abwärts $DP = a + d$ und auf der durch P gehenden Horizontalen $PL = a$ auf, so erhält man den oberen Punkt L des Vektors und folglich den Vektor KL selbst.

Umgekehrt, ist auf dem Diagramm ein Vektor NM gegeben, so läßt sich die ihm entsprechende Zusammensetzung ablesen: die Ordinate seines unteren Punktes M gibt die Menge der äußeren Komponente e ; die Abstände seines oberen Punktes N — gemessen längs der Horizontale dieses Punktes von der linken Seite und von der Diagonalen des Quadrates, liefern entsprechend die Menge der extremen linken Komponenten $a = N$ und die der extremen rechten $d = NN''$; ferner gibt die Projektion MM' des Vektors auf die Horizontale des Punktes M die Menge der mittleren linken Komponente $b = M'M$ und der Abschnitt MM'' von dem unteren Punkte M bis zu der Geraden, die vom oberen Punkte N parallel der Diagonalen gezogen ist, die Menge der rechten mittleren Komponente c . Letztere erhält man am besten durch Subtraktion $NM' - M'M$.

¹⁾ In Fig. 23 entspricht jedem Millimeter 0,64%.

Je höher der untere Punkt K des Vektors, um so größer ist die Menge der äußeren Komponente e und umgekehrt; je höher der obere Punkt L , um so kleiner ist die Summe der extremen Komponenten ($a + d$); je weiter der Punkt L nach links, um so kleiner die extreme linke Komponente (a) und um so größer die extreme rechte (d); je länger der Vektor, um so größer die Summe der mittleren Komponenten ($b + c$); je schief er ist, um so größer die Menge der linken mittleren Komponente (b) und entsprechend geringer die der mittleren rechten Komponente (c) usw.

b) Spezielle Zusammensetzungen mit weniger als fünf Komponenten.

Aus dem Vektor KL (Fig. 24) für den allgemeinen Fall, d. h. für Zusammensetzungen aus fünf Komponenten, lassen sich die

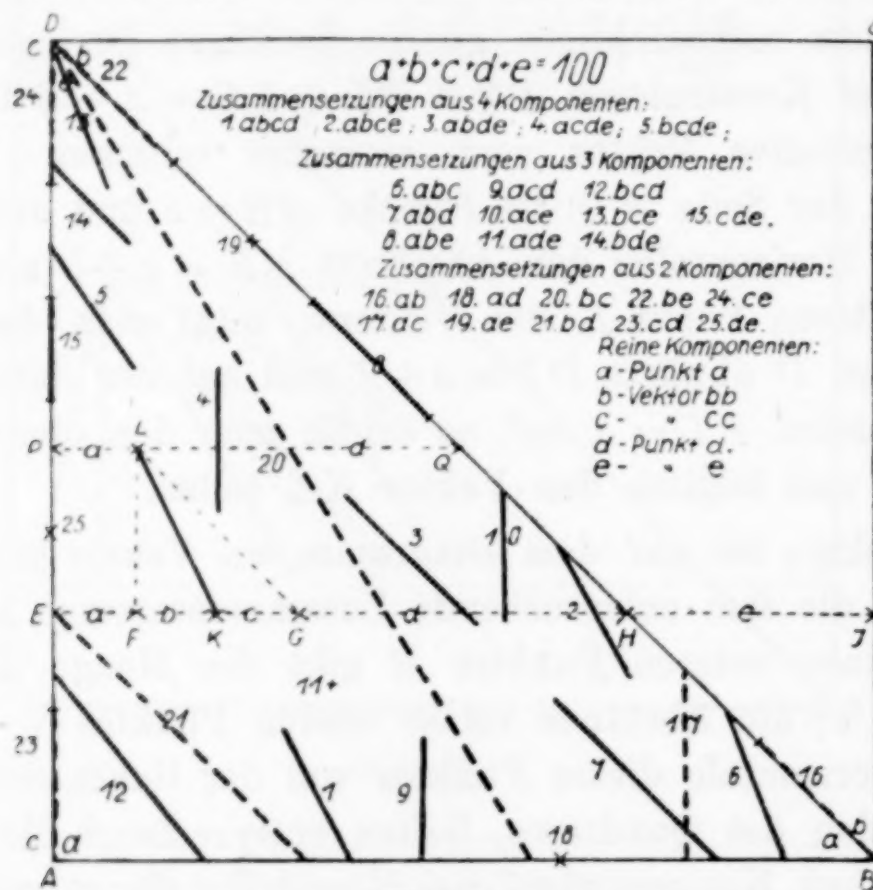


Fig. 24.

Vektoren für speziellere Fälle, d. h. für Zusammensetzungen mit weniger als fünf Komponenten sehr leicht erhalten.

Es liege, beispielsweise, eine Zusammensetzung ace aus drei Komponenten vor. Da diese die Komponente b nicht enthält, so muß der sie darstellende Vektor ein vertikaler sein, weil nur dann die Projektion FK , die diese Komponente darstellt, gleich Null ist. Da ferner diese Zusammensetzung die Komponente d nicht enthält, so muß der Geradenabschnitt LQ ebenfalls gleich Null sein. Somit muß die Zusammensetzung ace durch einen vertikalen Vektor,

dessen oberer Punkt auf der Diagonalen liegt, d. h. durch einen 10 analogen Vektor, dargestellt werden.

Allgemein kann man sämtliche speziellen Zusammensetzungen leicht erhalten, wenn man beachtet, daß Zusammensetzungen, die a nicht enthalten, durch Vektoren dargestellt werden müssen, deren obere Punkte auf der linken Seite des Quadrates liegen (5, 13, 14, 15 usw.); die b nicht enthalten, durch vertikale Vektoren (4, 9, 17 usw.); die c nicht enthalten durch Vektoren, die der Diagonalen parallel sind (3, 7, 8 usw.); die d nicht enthalten durch Vektoren, deren obere Punkte auf der Diagonalen liegen (2, 6, 10 usw.); und endlich, die e nicht enthalten durch Vektoren, deren untere Punkte auf der Basis des Quadrates liegen (1, 6, 7, 9, 12 usw.). Merkt man sich dies ein für allemal, so wird man sofort einsehen, daß z. B. die Zusammensetzungen $b + c$, da sie a nicht enthalten, ihre oberen Punkte auf der linken Seite des Quadrates haben müssen, da sie d nicht enthalten, müssen sie diese Punkte auf den Diagonalen haben, und da sie e nicht enthalten, müssen ihre unteren Punkte auf der Basis des Quadrates liegen. Die Zusammensetzungen $b + c$ müssen demnach durch die dem Vektor 20 analoge Vektoren dargestellt werden.

Durch diese oder ähnliche Überlegungen findet man leicht sämtliche speziellen Zusammensetzungen, deren Anzahl für Systeme aus fünf Komponenten gleich $30 \left(5 + \frac{5 \cdot 4}{1 \cdot 2} + \frac{5 \cdot 4 \cdot 3}{1 \cdot 2 \cdot 3} + 5 \right)$ ist, wie das auf Fig. 24 wiedergegeben ist, wo sämtliche Erläuterungen der Übersicht halber auf der rechten Seite des Quadrates angeführt sind.

c) Wahl der Reihenfolge der Komponenten auf dem Diagramm.

Die Anschaulichkeit und Bequemlichkeit des Diagramms für Fünfkomentensysteme hängt von der Reihenfolge der Komponenten noch in höherem Grade als wie für Vierkomponentensysteme ab (siehe S. 192 dieser Zeitschrift, Bd. 151). Auch in diesem Falle ist es am zweckmäßigsten, die Anordnung des Diagramms nach den Absichten zu richten, die bei der Darstellung verfolgt werden. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, sei nur auf folgendes hingewiesen.

Wünscht man irgendeine Komponente besonders hervorzuheben, so nimmt man sie als äußere, indem man sie an Stelle von e (in Fig. 23) aufträgt. Nach dem unteren Punkte des Vektors können

wir dann sofort ein Urteil von den Schwankungen in der Menge dieser Komponente bei den verschiedenen Zusammensetzungen gewinnen. Daher empfiehlt es sich, als äußere Komponente diejenige zu wählen, deren numerische Werte den größten Schwankungen unterworfen sind.

Die extremen Komponenten (a und d Fig. 23) treten auf dem Diagramm fast mit derselben Deutlichkeit wie die äußere hervor, daher ist es am besten, die nächsten nach ihrer Wichtigkeit zwei Komponenten an den extremen Stellen anzubringen.

Was die mittleren Komponenten (b und c Fig. 23) betrifft, so wird deren Gesamtmenge durch die Projektion des Vektors auf die vertikale Gerade (es ist LF Fig. 23 und 24 $= FK + KG = b + c$) ausgedrückt und daher: je größer ihre Summe, um so größer ist der figurative Vektor. Hieraus folgt, daß als mittlere Komponenten diejenigen zu wählen sind, deren Gehalt in der Reihe der darzustellenden Vektoren am geringsten ist¹⁾; denn dadurch wird das Vorkommen von allzuviel langen Vektoren auf dem Diagramm, die die Anschaulichkeit sehr beeinträchtigen würden, vermieden.

Es ist ferner zu beachten, daß auf dem Diagramm sich gewisse Beziehungen zwischen diesen mittleren Komponenten in den verschiedenen Zusammensetzungen sehr deutlich zu erkennen geben. So ist beispielsweise Vektor 1 Fig. 23 nicht ganz parallel dem Vektor KL , und zwar ist er näher der Vertikalen als letzterer, was auf einen relativ größeren Gehalt von c im Vektor 1 hinweist. Nun ist das Verhältnis $c:b$ im Vektor 1 gleich $11:20 = 0,550$, und im Vektor KL gleich $12:22 = 0,545$, d. h. selbst eine Differenz von 0,005 ist aus dem Diagramm erkennbar. Dies dient sozusagen als Kompensation für die geringe Anschaulichkeit bezüglich der absoluten Mengen dieser Komponenten auf dem Diagramm.

Endlich ist es hervorzuheben, daß der Vorzug unserer Methode, der darin besteht, daß die Neigungswinkel der Vektoren zur Horizontalen in einem Intervalle von $45-90^\circ$ eingeschlossen sind, mitunter zum Nachteil werden kann, da hierdurch ein Zusammenhäufen von vielen Vektoren in einem relativ kleinen Sektor herbeigeführt wird. In diesem Falle wird man, wie früher, das Quadrat durch ein Rechteck mit der Seite AB (Fig. 23), die größer ist als AD , ersetzen. Der Winkel des Sektors wird hierbei offenbar in Ab-

¹⁾ Man kann sämtliche Vektoren des Diagramms in gleichem Verhältnis kürzen; die Struktur wird hierbei ihre Form beibehalten, aber die Anschaulichkeit des Diagramms wird erheblich vermindert.

hängigkeit von dem Quotienten $AB:AD$ vergrößert, aber die graphische Darstellungsweise der gegebenen Zusammensetzung muß genau so wie bei den Vierkomponentensystemen folgendermaßen geändert werden. Vom Punkte B trägt man auf die Basis des Rechteckes die Menge der äußeren Komponenten auf, vom erhaltenen Punkt H_1 zieht man die Senkrechte H_1H , von dem Schnittpunkt dieser mit der Diagonalen zieht man die Horizontale und verfährt weiter wie üblich.

Ich möchte noch bemerken, daß man die Komponenten so wählt, daß möglichst wenig solcher Vektoren vorkommen, die 16, 8, 22, 24, 15 und 23 (Fig. 24) analog sind.

d) Eigenschaften des Diagramms.

Wie aus Fig. 23 ersichtlich, stellen die oberen Punkte der Vektoren, wie z. B. N , L usw., die Zusammensetzungen $a + d + (b + c + e) = 100$ dar und die unteren Punkte, wie K , M usw. die Zusammensetzungen $(a + b) + (c + d) + e = 100$.

Liegen daher die oberen Punkte der Vektoren auf Strahlen, die von D oder A oder B ausgehen, so sind die Verhältnisse der Komponenten $a:d$ oder $a:(b + c + e)$ oder $d:(b + c + e)$ in den durch die Vektoren dargestellten Zusammensetzungen entsprechend gleich.

Liegen die unteren Punkte der Vektoren auf den Strahlen von D oder A oder B , so sind die Verhältnisse $(a + b):(c + d)$ oder $a + b:e$ oder $(c + d):e$ in den durch die Vektoren dargestellten Zusammensetzungen entsprechend gleich.

Würden die Vektoren KL und MN der Fig. 23 zueinander parallel sein, so würden die Dreiecke FKL und KLK den Dreiecken $M'NM$ und MNM'' entsprechend ähnlich sein, d. h. also, wir hätten die Gleichung $FK:KG = M'M:MM'' = b:c$. Hieraus folgt, daß alle Zusammensetzungen, in denen das Verhältnis $b:c$ der mittleren Komponenten gleich ist, durch parallele Vektoren dargestellt werden. Je näher die Vektoren zur Vertikalen sind, um so größer ist der Gehalt an c , je schiefer sie sind, um so größer das Verhältnis $b:c$. Die den XL (Neigung nach rechts) und YL (eine größere Neigung nach links als die der Diagonale) ähnlichen Vektoren sind auf dem Diagramm nicht möglich.

Diese Erwägungen, sowie die Eigenschaft der Proportionen, die durch die Gleichung

$$\frac{a}{a_1} = \frac{b}{b_1} = \frac{c}{c_1} = \dots = \frac{a+b}{a_1+b_1} = \frac{a+c}{a_1+c_1} = \frac{b+c}{b_1+c_1} = \frac{a+b+c}{a_1+b_1+c_1}$$

ausgedrückt werden, ermöglichen, die Beziehungen zwischen den Endpunkten der Vektoren, die die Zusammensetzungen mit gleichem Verhältnis der verschiedenen Komponenten darstellen, abzuleiten. In der beistehenden Tabelle sind nur die Beziehungen angeführt, die bei der Betrachtung des Diagramms für Fünfkomponentensysteme sofort auffallen.

Tabelle.

Gleichheit der Quotienten bei den Zusammensetzungen	Beziehungen zwischen den Endpunkten der Vektoren, die diese Zusammensetzungen darstellen.
<p>a) Zusammensetzungen mit 5 Komponenten</p> <p>1. $\frac{a}{a_1} = \frac{b}{b_1} = \frac{c}{c_1} = \frac{d}{d_1}$</p> <p>2. $\frac{a}{a_1} = \frac{b}{b_1} = \frac{c}{c_1} = \frac{d}{d_1}$ $\frac{a}{d} = \frac{a_1}{d_1} = \frac{b}{c} = \frac{b_1}{c_1}$ }</p> <p>3. $\frac{a}{a_1} = \frac{b}{b_1} = \frac{c}{c_1} = \frac{e}{e_1}$</p> <p>4. $\frac{a}{a_1} = \frac{b}{b_1} = \frac{d}{d_1} = \frac{e}{e_1}$</p> <p>5. $\frac{a}{a_1} = \frac{c}{c_1} = \frac{d}{d_1} = \frac{e}{e_1}$</p> <p>6. $\frac{b}{b_1} = \frac{c}{c_1} = \frac{d}{d_1} = \frac{e}{e_1}$</p> <p>b) Sämtliche Zusammensetzungen.</p> <p>7. $\frac{a}{d} = \frac{a_1}{d_1}$</p> <p>8. $\frac{b}{c} = \frac{b_1}{c_1}$</p> <p>c) Zusammensetzungen mit 4 Komponenten</p> <p>9. $\frac{a}{a_1} = \frac{b}{b_1} = \frac{c}{c_1}$ (Zus. $a b c \bar{e}$)</p> <p>10. $\frac{a}{a_1} = \frac{b}{b_1} = \frac{d}{d_1}$ (Zus. $a b d e$)</p> <p>11. $\frac{a}{a_1} = \frac{c}{c_1} = \frac{d}{d_1}$ (Zus. $a c d e$)</p> <p>12. $\frac{b}{b_1} = \frac{c}{c_1} = \frac{d}{d_1}$ (Zus. $b c d e$)</p>	<p>Die oberen und die unteren Punkte liegen auf zwei Strahlen aus D; die Vektoren sind parallel</p> <p>Beide Vektoren liegen auf ein und demselben Strahl aus D</p> <p>Die oberen und unteren Punkte der Vektoren liegen auf zwei Strahlen aus A; die Vektoren sind parallel</p> <p>Die oberen Punkte auf dem Strahl von D, die unteren auf dem Strahle von A</p> <p>Die oberen Punkte auf dem Strahl von D, die unteren auf dem Strahle von B</p> <p>Die oberen und unteren Punkte der Vektoren liegen auf zwei Strahlen von B; die Vektoren sind parallel</p> <p>Die oberen Punkte auf einem der Strahlen von D</p> <p>Die Vektoren sind parallel</p> <p>Die unteren Punkte auf einem Strahl von D, die oberen auf der Diagonalen; die Vektoren sind parallel</p> <p>Die oberen und unteren Punkte auf zwei Strahlen von D; die Vektoren sind parallel der Diagonalen</p> <p>Die oberen und unteren Punkte auf zwei Strahlen von D; die Vektoren sind vertikal</p> <p>Die oberen Punkte auf der linken Seite des Quadrates, die unteren auf einem Strahle von D; die Vektoren sind parallel</p>

VI. Beispiele für die Anwendung der vorgeschlagenen Methode zur Darstellung quintärer Systeme.

Im unten folgenden will ich mich bloß bei den zwei einfachsten Beispielen für die Anwendung der vorgeschlagenen Methode aufhalten. Die Anwendung der Methode bei Lösung von mineralogischen Fragen ist in meiner russischen Arbeit angegeben.

§ 1. Restmethode.

Die Aufgabe der Feststellung der Zusammensetzung einer festen Phase nach der Restmethode wird in derselben Weise wie bei den Systemen aus vier Komponenten gelöst, und zwar sind hier wie dort zwei Fälle zu unterscheiden: 1. die qualitative Zusammensetzung der festen Phase ist voraus gegeben; 2. über die Zusammensetzung der betreffenden Phase ist nichts bekannt.

Im ersten Falle kann man diese Aufgabe genau wie früher, d. h. durch Feststellung der Zusammensetzung einer Lösung l und ihren Restes r lösen.

Besteht beispielsweise die gesuchte Phase aus vier Komponenten, so ist es am bequemsten, die Komponenten so auf dem Diagramm anzuordnen, daß die übriggebliebene fünfte Komponente als linke mittlere auftritt; dann wird der diese Phase darstellende Vektor eine vertikale Lage haben (dies ist nur eine Bequemlichkeitsfrage, sonst ist die Reihenfolge der Komponenten ganz belanglos). Es sei nun ll_1 die Zusammensetzung der Lösung (Fig. 25, a) und rr_1 die Zusammensetzung des Restes. Wir verbinden die Endpunkte dieser Vektoren durch die Geraden lr und l_1r_1 . Dem Sinne der Aufgabe nach müssen wir längs dieser Geraden einen vertikalen Vektor finden, und dies kann in folgender Weise geschehen: Wir ermitteln die Enden l' und r' der Projektionen der gegebenen Vektoren ll_1 und rr_1 auf die Horizontalen der unteren Punkte und verbinden diese Enden durch eine Gerade; der Schnittpunkt der Gerade $l'r'$ mit der Geraden der unteren Punkte lr gibt den unteren Punkt x des gesuchten Vektors. Zieht man ferner vom Punkte x eine Vertikale bis zum Schnitt mit der Geraden l_1r_1 der oberen Punkte, so erhält man den Vektor xx_1 selbst. Man kann anders verfahren, nämlich so, wie es in Fig. 25 (a) gezeigt ist. Aus der Konstruktion ist zu ersehen, daß der Vektor xx_1 die einzige Zusammensetzung ist, die den gegebenen Bedingungen genügt.

Falls die Zusammensetzung der gesuchten Phase aus drei Komponenten besteht, so wählt man am bequemsten zwei Komponenten

als extreme und die dritte als äußere; alsdann wird die gesuchte Zusammensetzung der Phase durch einen Punkt ausgedrückt werden (analog der Nr. 11, Fig. 24). Verbindet man (Fig. 25, b) die Endpunkte der Vektoren durch die Geraden $l'r$ und $l_1 r_1$, so erhält man in ihrem Schnittpunkt den Punkt, der die gesuchte Phase darstellen wird, wenn die Gerade $l'r'$, die die Enden der Projektionen der Vektoren auf die Horizontalen der unteren Punkte verbindet, ebenfalls durch den Punkt x hindurchgeht.

Ist endlich über die Zusammensetzung der Phase nichts bekannt, so bestimmen wir, ähnlich wie bei den Zusammensetzungen

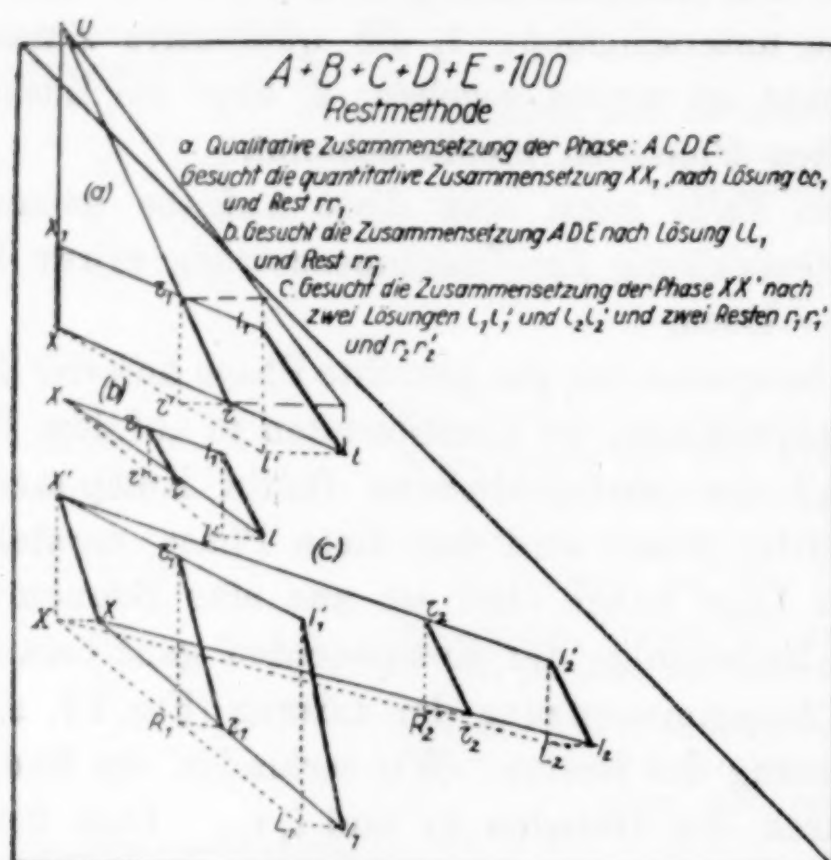


Fig. 25.

aus vier Komponenten (Fig. 5, S. 195 dieser Zeitschrift, Bd. 151) zwei Lösungen und zwei diesen entsprechende Reste. Es seien dies (Fig. 25, c) die Lösung $l_1 l_1'$ mit dem Rest $r_1 r_1'$ und die Lösung $l_2 l_2'$ mit dem Rest $r_2 r_2'$. Wir verbinden die unteren Punkte der entsprechenden Lösungen und der Reste durch die Geraden $l_1 r_1$ und $l_1 r_2$ und verlängern sie bis zum Schnittpunkt x . Ebenso verfahren wir mit den oberen Punkten und erhalten im Schnitte der Geraden $l_1' r_1'$ und $l_2' r_2'$ den Punkt x_1 . Der Vektor xx_1 wird die Zusammensetzung der gesuchten Phase darstellen, wenn die Geraden $L_1 R_1$ und $L_2 R_2$, die die Enden der Projektionen der gegebenen vier Vektoren auf die Horizontalen ihrer unteren Punkte verbinden, ebenfalls durch den Punkt X — den Endpunkt der Pro-

jektion des Vektors $x x_1$ auf die Horizontale seines unteren Punktes — hindurchgeht. Ist dies nicht der Fall, so muß man annehmen, daß entweder in den Analysen der Lösungen und der Reste irgendwelche Fehler vorgekommen sind, oder daß die festen Phasen in den betreffenden beiden Lösungen verschieden sind.

§ 2. Der einfachste Fall isothermer Gleichgewichte im quintären System.

Die systematische Untersuchung der verschiedenartigen chemischen Gleichgewichte in quintären Systemen gehört nicht zum Programm der vorliegenden Arbeit, weil sie erstens viel Raum beanspruchen würde und zweitens, ein bisher weder theoretisch noch praktisch bearbeitetes Thema für sich allein eine besondere Behandlung erfordert. Wenn mir die Zeit gestatten wird und wenn kein anderer auf Grund der vorigen Darlegung dies ausführen wird, werde ich auf dieses Thema zurückkommen. Um jedoch zu zeigen, daß die quintären Systeme gegenüber den ternären nichts prinzipiell neues bieten, mit Ausnahme freilich der Komplikationen, die durch die Anwesenheit von einer größeren Anzahl Komponenten bedingt sind, und ferner, um die Grundlage für das spätere Studium dieses Gegenstandes zu schaffen, möchte ich mich doch mit der Erörterung der obwaltenden Verhältnisse in dem einfachsten quintären Systeme kurz befassen.

Es sei nun ein System gegeben, bestehend aus vier Flüssigkeiten A , B , C und D , die sich bei der Untersuchungstemperatur in allen Verhältnissen mischen, und einem festen Körper E , der sich in den verschiedenen Gruppierungen dieser Flüssigkeiten auflöst, ohne diese in einzelne nicht mischbare Schichten zu zerlegen. Es soll das Schema der isothermischen Gleichgewichte (bei konstantem Druck) in diesem Systeme ermittelt werden.

Wir ordnen die Komponenten genau so wie bei den entsprechenden quaternären Systemen, d. h. wir wählen die Komponente E als äußere, und ordnen die Flüssigkeiten auf den übriggebliebenen Stellen an und zwar in der Reihenfolge, wie sie sich aus den Betrachtungen des Abschnittes *c* (S. 221—223) ergibt. Auf Fig. 26 (Tafel 2) wird wie üblich die Reihenfolge auf der rechten Hälfte der Figur gezeigt. Die reinen Komponenten werden dargestellt: E , A , D durch Punkte mit denselben Buchstaben, B und C durch die Diagonale BB und der linken Seite CC des Quadrates.

Ganz analog wie bei den quaternären Systemen ist auch hier zur vollständigen Bestimmung des betreffenden quintären Systems die Kenntnis sämtlicher partieller Gleichgewichte aus zwei, drei und vier Komponenten erforderlich.

Binäre gesättigte Lösungen.

Die Anzahl der verschiedenartigen binären gesättigten Lösungen ist gegeben durch die Anzahl der Kombinationen aus vier Elementen zu eins, da ja die feste Komponente E in jeder dieser Lösungen enthalten ist. Die Zahl der verschiedenen Zusammensetzungen für jede solcher Lösungen ist bestimmt durch die Formel $\infty^f = 2 - 2 = \infty^0$, d. h. allgemein je eine gesättigte Lösung, die, wie in der Tabelle angegeben, durch einen einzelnen Vektor oder Punkt dargestellt wird.

a) Tabelle binärer Gleichgewichte.

Nr.	Zusammen- setzung	Zahl der Lösungen	Die entsprechenden Bilder auf Fig. 26	Analog den Nr. Fig. 24
1	$E + A$	$\infty^0 = 1$	Punkt a	Nr. 19
2	$E + B$	1	Vektor b E , bzw. \bar{b} ¹⁾	Nr. 22
3	$E + C$	1	Vektor c E (\bar{c})	Nr. 24
4	$E + D$	1	Punkt d	Nr. 25

Ternäre gesättigte Lösungen.

Die Anzahl der quantitativ verschieden zusammengesetzten ternären Lösungen, die an einer Komponente gesättigt sind, ist bestimmt durch die Formel $\infty^f = 3 - 2 = \infty^1$, sie wird also auf dem Diagramm durch Kurven (oder Kurvenpaare) dargestellt. Als äußerste Punkte (oder Vektoren) dieser Linien (oder Paare) dienen die Punkte (oder Vektoren) binärer gesättigter Lösungen, da ja letztere als ternäre Lösungen angesehen werden können, in denen die Menge einer der flüssigen Komponenten gleich Null ist. Hieraus läßt sich die Anzahl der qualitativ verschieden zusammengesetzten ternären gesättigten Lösungen ableiten. Diese muß offenbar gleich sein der Zahl der Kombinationen von vier flüssigen Komponenten zu zwei, also $= \frac{4 \cdot 3}{1 \cdot 2} = 6$. In der beistehenden Tabelle sind alle derartigen Lösungen angeführt.

¹⁾ Hat ein Vektor seinen oberen Punkt in der Ecke E des Quadrates, dann wird er bezeichnet durch einen Buchstaben (oder Ziffer) mit einem Balken.

b) Tabelle ternärer Gleichgewichte.

Nr.	Zusammensetzung	Anzahl der Lösungen	Entsprechende Gebilde auf Fig. 26	Analog den Nr. Fig. 24
5	$E + A + B$	$\infty^{3-2} = \infty^1$	Vektoren auf der Diagonale von dem punktförmigen a bis zum Vektor \bar{b}	Nr. 19, 8, 22
6	$E + A + C$	∞^1	Vertikale Vektoren von dem punktförmigen a bis zum Vektor \bar{c} , mit den unteren Punkten auf der Kurve $a\bar{c}$ und den oberen auf der Diagonalen von a bis E	Nr. 19, 10, 24
7	$E + A + D$	∞^1	Punkte auf der Kurve ad	Nr. 19, 11, 25
8	$E + B + C$	∞^1	Vektoren mit den unteren Punkten auf der Kurve $\bar{b}\bar{c}$ und dem oberen im Punkte E	Nr. 24, 13, 22
9	$E + B + D$	∞^1	Vektoren parallel der Diagonale von dem punktförmigen d bis zum Vektor \bar{b} , mit den unteren Punkten auf der Kurve $d\bar{b}$ und den oberen auf der linken Seite des Quadrates von d bis E	Nr. 25, 14, 22
10	$E + C + D$	∞^1	Vektoren auf der linken Seite des Quadrates von d bis zum Vektor \bar{c}	Nr. 25, 15, 24

Die ternären Gleichgewichte $E + A + B$ und $E + C + D$ werden, wie man sieht, durch Vektoren ausgedrückt, die ganz auf den Geraden aE und dE liegen. Einen ähnlichen Fall hatten wir früher bei dem quaternären System (Fig. 13, 14), wo wir der Bequemlichkeit halber die Vektoren vertikal aufstellten. Genau so kann man auch in diesem Falle verfahren, indem man anstatt der Vektoren der ternären Lösungen $E + A + B$ ihre Projektionen auf die Horizontalen der unteren Punkte nimmt, und die Vektoren der Lösungen $E + C + D$ in horizontaler Lage um ihre unteren Punkte dreht. Dann erhält man anstatt der Geraden aE und dE die entsprechenden Kurven $b'a$ und $c'd$, die auf dem Diagramm punktiert gezeichnet sind. Ist ein Punkt auf der Kurve $b'a$ gegeben, so wird man, indem man von diesem Punkte die Horizontale und die Vertikale bis zum Schnitt mit der Diagonalen zieht, auf der letzteren den unteren und den oberen Punkt des Vektors erhalten; ist ein Punkt auf der Kurve $d'c'$ gegeben, so zieht man die Horizontale bis zum Schnitt mit der linken Seite des Quadrates und dreht die ganze Gerade aufwärts um 90° um den erhaltenen Punkt und erhält so die Zusammensetzung der gesättigten Lösung $E + C + D$, die dem gegebenen Punkte entspricht.

Quaternäre gesättigte Lösungen.

Die Zahl der quantitativ verschieden zusammengesetzten Lösungen, die an einer Komponente gesättigt sind, ist gleich $\infty^{4-2} = \infty^2$, und ist auf dem Diagramm durch ein Flächenpaar ausgedrückt. Als äußerste Punkte oder Vektoren dienen für diese Flächen die binären und ternären Gleichgewichte, die als spezielle Fälle von quaternären Gleichgewichten, in denen die Menge zweier oder einer Komponente bis auf Null sinkt, betrachtet werden können. Die Anzahl der qualitativ verschiedenen quaternären Gleichgewichte wird hier durch die Zahl der Kombinationen von vier Elementen zu drei, d. h. vier gegeben. Alles dies ist in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

c) Tabelle quaternärer Gleichgewichte.

Nr.	Zusammensetzung	Anzahl der Lösungen	Entsprechende Gebilde auf Fig. 26	Analog den Nr. Fig. 24
11	$E + A + B + C$	$\infty^{4-2} = \infty^2$	Vektoren mit d. unteren Punkten innerhalb der Fläche $a\bar{b}\bar{c}$ u. den oberen auf d. Diagonale v. a bis E	Nr. 2
12	$E + A + B + D$	∞^2	Vektoren parallel der Diagonale, mit den unteren Punkten innerhalb der Fläche $a\bar{b}d$ und den oberen innerhalb d. Fläche adE	Nr. 3
13	$E + A + C + D$	„	Vertikale Vektoren m. d. unteren Punkten innerhalb d. Fläche $ad\bar{c}$ und den oberen innerhalb adE	Nr. 4
14	$E + B + C + D$	„	Vektoren m. d. unteren Punkten innerhalb der Fläche $d\bar{b}\bar{c}$ u. den oberen auf der linken Seite des Quadrats von d bis E	Nr. 5

Im Fünfkomentensystem werden also die quaternären Zusammensetzungen auf zweierlei Weise dargestellt: einerseits als parallele Vektoren, wie die Lösungen $E + A + B + D$ und $E + A + C + D$, andererseits, als nichtparallele Vektoren¹⁾ mit den oberen Punkten entweder auf der Diagonalen, wie die Lösungen $E + A + B + C$, oder auf der linken Seite des Quadrats, wie die Lösungen $E + B + C + D$. Alles das, was über die horizontalen Vektoren in den quaternären Systemen gesagt worden ist, gilt offenbar auch für

¹⁾ Hier haben wir also ein zweites Verfahren zur Darstellung von Vierkomponentensystemen in Form nichtparalleler Vektoren, deren obere Punkte auf einer Geraden liegen. Man könnte solche Systeme in Form nichtparalleler Vektoren von gleicher Länge darstellen usw. Alle diese Methoden sind indessen komplizierter als das System paralleler, horizontaler oder vertikaler Vektoren.

Bestimmung des gegebenen quaternären Systems außer den ternären Gleichgewichten noch quaternäre mit bestimmtem Verhältnis zweier Komponenten, z. B. B und C , haben; alle diese Lösungen müssen (vgl. Tabelle auf S. 224, P. 8) durch parallele Vektoren dargestellt sein und werden, gemäß dem vorangegangenen, durch je ein Paar für jeden gegebenen Wert des Verhältnisses $B:C$ ausgedrückt; je mehr solcher Paare auf dem Schema sind, um so genauer ist die Auflösung dieser Aufgaben. Auf der Fig. 26a ist das System $E + A + B + C$ nur durch ein Paar $ma - Ea$ (die oberen Punkte liegen stets auf der Diagonale (vgl. Nr. 11, Tabelle c, S. 230) mit dem Verhältnis $B:C = 1:1$ angegeben. Um ein solches Paar zu konstruieren, teilen wir die Basis des Quadrats im Verhältnis $1:1$ (der Punkt m_1 der Fig. 26a) und verbinden durch einen Strahl diesen Teilpunkt mit der Ecke E . Ein Teil des Strahls mE gibt einen der äußersten Vektoren des quaternären Gleichgewichts mit dem Verhältnis $B:C = 1:1$; der andere äußerste Vektor wird wie früher die an E gesättigte Lösung, die weder B noch C enthält, d. h. die durch den Punkt a dargestellte Lösung $E + A$, darstellen. Hat man einige solcher Lösungen mit $B:C = 1$ experimentell bestimmt, so erhält man einige untere Punkte, welche auf einer Kurve, die durch diese und durch die äußersten Punkte a und m hindurchgeht, liegen werden. Ist man im Besitze eines solchen Paares, so kann man zur Auflösung dieser Aufgabe schreiten. Ganz genau so wie früher (vgl. Aufgabe 9 S. 210—213 dieser Zeitschrift, Bd. 151) verbinden wir den unteren Punkt f des gegebenen Vektors (Fig. 26a) mit der Ecke E und nehmen den ganzen Strahl $g'E$ in den Grenzen des zu behandelnden Systems $EABC$. Liege der Punkt f im Punkte g' , so wäre es die gesättigte Lösung $g'g_1$; befände er sich auf der Kurve am im Punkt h (der Schnitt des Strahls $g'E$ mit der Kurve am), so würde der obere Punkt mit h_1 zusammenfallen, wobei hh_1 parallel wäre zu mE . Wenn endlich der untere Punkt im Punkte i auf der Kurve $b\bar{c}$ liegt, so müßte sich der obere in der Ecke E befinden. Wir projizieren die gefundenen Vektoren $g'g_1$, hh_1 und iE auf die Horizontalen ihrer unteren Punkte und erhalten so die Punkte $i'h'g'$. Die durch diese Punkte bestimmte Kurve wird der geometrische Ort der Projektionen aller der Vektoren sein, welche die gesättigten Lösungen $E + A + B + C$ mit demselben Verhältnis $(A + B):C$ (Eigenschaft aller der Vektoren mit ihren unteren Punkten auf dem Strahl $g'E$) wie im gegebenen Vektor ff_1 darstellen. Damit letzterer eine gesättigte Lösung darstellt, ist es notwendig, daß sich

seine Projektion auf die Horizontale von f ebenfalls auf der Kurve $g'h'i'$, also im Schnittpunkte der Horizontalen von f mit $g'h'i'$ befinden muß. Aus der Projektion ff' findet man leicht den Vektor ff_2 , indem man die Vertikale vom Punkt f' bis zum Schnitt mit der Diagonalen im Punkt f_2 hindurchzieht. Der so gefundene Vektor ff_2 ist, wie man sieht, kürzer als der gegebene ff_1 , was darauf hinweist, daß die gegebene Lösung noch ungesättigt ist. In der Tat, nehmen wir die horizontale Projektion ff_1' des gegebenen Vektors ff_1 und ziehen vom Punkt f_1' den Strahl $f_1'E$; auf der Figur ist nur der Schnittpunkt k' dieses Strahls mit der Kurve $g'h'i'$ gezeigt; zieht man nun von k' die Vertikale $k'k_1$ bis zum Schnitt mit der Diagonalen und die Horizontale $k'k$ bis zum Schnitt mit dem durch den unteren Punkt des gegebenen Vektors gehenden Strahls $g'E$, so ergibt sich aus der Ähnlichkeit der Dreiecke $ff_1'E$ und $kk'E$ einerseits und der Dreiecke $f_1f_1'E$ und $k_1k'E$ andererseits, daß der Vektor kk_1 dem gegebenen Vektor ff_1 parallel sein wird, und da die Projektion k' seines oberen Punktes k_1 auf der Kurve $g'h'i'$ liegt, eine gesättigte Lösung darstellen wird. Zum gegebenen Vektor ff_1 muß also eine bestimmte, aus dem vertikalen Abstand zwischen den Punkten f und k ablesbare Menge der festen Komponente E hinzugefügt werden, d. h. die gegebene Lösung ist noch ungesättigt.

Genau so wird die Aufgabe auch für die Vektoren des quaternären Systems $E + B + C + D$ gelöst; nur muß man hier die Projektionen der erhaltenen Vektoren auf die Horizontalen ihrer oberen und nicht der unteren Punkte verwenden. Durch den unteren Punkt n des gegebenen Vektors nn_1 (Fig. 26a) ziehen wir den Strahl $o\bar{q}E$, nehmen die Projektionen o' , p' , q' der unteren Punkte der Vektoren oo_1 , pp_1 , $\bar{q}E$ auf die Horizontalen ihrer oberen Punkte und ziehen die Kurve $o'p'q'$. Verbindet man die in ähnlicher Weise so erhaltene Projektion n_1' des gegebenen Vektors nn_1 mit der Ecke E , so erhält man auf der Kurve $o'p'q'$ den Punkt r' und aus diesem einen Vektor $r\bar{i}'$, der dem gegebenen parallel ist und eine gesättigte Lösung darstellt. Der gegebene Vektor nn_1 stellt somit eine übersättigte Lösung dar mit einem Überschuß der festen Komponente E , der gleich ist der Differenz zwischen den Ordinaten der Punkte n und r .

Es gibt noch andere Methoden zur Auflösung dieser Aufgabe.

Zur vollständigen Bestimmung sämtlicher partieller quaternären Gleichgewichte ist es offenbar notwendig, für jedes einzelne mindestens je ein Kurvenpaar zu haben (die Kurven werden in diesem Falle nur nach drei Punkten gezeichnet), das quaternäre gesättigte Lö-

sungen mit gleichem Verhältnis zweier flüssigen Komponenten gibt. Für die Lösungen $EABC$ und $EBCD$ ist es am bequemsten, Paare mit dem gleichen Verhältnis $B:C$ zu bestimmen, da ja sämtliche Vektoren eines jeden solchen Paares zueinander parallel sein müssen. Für die zwei übrigen Typen bestimmt man am besten Paare mit dem gleichen Verhältnis $A:D$, weil die oberen Punkte der Vektoren für jedes dieser Paare auf dem Strahl von E liegen müssen. Übrigens ist dies nur eine Bequemlichkeitsfrage; dem Wesen nach sind die graphischen Operationen, wie wir gesehen haben, für alle quaternären Systeme vollkommen identisch.

Diese Feststellung der Paare ist nicht nur für die quaternären Systeme an und für sich, sondern auch für quintäre Gleichgewichte von großer Bedeutung. Ähnlich wie es zur vollständigen Charakterisierung der quaternären Systeme notwendig ist, ternäre Gleichgewichte, d. h. alle möglichen ternären gesättigten Lösungen auf dem Diagramm zu haben, ebenso muß zur vollständigen Kenntnis der quintären Gleichgewichte die Möglichkeit vorhanden sein, irgendeinen der Vektoren des quaternären Gleichgewichts zu ermitteln. Um die Zeichnung nicht zu komplizieren, ist auf der Fig. 26, Taf. 2, nur je ein Paar quaternärer Gleichgewichte mit dem Verhältnis $B:C=1:1$ für das System $EABC$ (Paar: $\bar{n}a$, die unteren Punkte, aE , die oberen Punkte) und $B:C=1:2$ für das System $EBCD$ (das Paar $\bar{p}d - dE$) gezeichnet, was freilich nicht ausreichend ist.

d) Quintäre gesättigte Lösungen.

Quintärer, der Zusammensetzung nach verschiedener Lösungen, die an einer Komponente gesättigt sind, muß es $\infty^{5-2} = \infty^3$, also eine unendliche Zahl dritter Ordnung geben.¹⁾ Sie alle müssen auf

¹⁾ Es wird also einen gewissen krummlinigen Raumteil geben, dessen alle Punkte solche quintäre gesättigte Lösungen darstellen. Da nun die Gesamtheit aller möglichen quintären Lösungen einen vierdimensionalen Raum ausfüllt (vgl. S. 185 dieser Zeitschrift, Bd. 151), so muß jener als dreidimensionaler Körper in diesem enthalten sein. Dies wird noch verständlicher mit Hilfe folgender Analogie: Sämtliche quaternäre Lösungen füllen einen dreidimensionalen Raumteil in Form eines Tetraeders aus, während die gesättigten eine krummlinige Fläche, d. h. einen zweidimensionalen Raumteil (also um eine Einheit weniger) innerhalb dieses Tetraeders einnehmen. (Die krumme Oberfläche wma innerhalb des Tetraeders $SWMA$; Fig. 7, S. 198 dieser Zeitschrift, Bd. 151). Ganz analog: sämtliche quintären Zusammensetzungen füllen eine gewisse Figur (Pentaeder) im vierdimensionalen Raume aus; die quintären gesättigten Lösungen aber nehmen in dieser vierdimensionalen Figur einen gewissen Raumteil dreier Dimensionen (also um eine Einheit weniger) ein.

dem Diagramm eine entsprechende Anzahl Vektoren haben. Die Endpunkte dieser Vektoren befinden sich, wie aus dem Diagramm ersichtlich, innerhalb der Fläche aEd (Fig. 26), wobei die unteren Punkte sich innerhalb $a\bar{b}\bar{c}d$ und die oberen innerhalb aEd befinden. Würde nun jedem Punkte der ersten Fläche nur ein Punkt der Fläche aEd entsprechen, so hätten wir soviel Vektoren, wieviel Punkte in der Fläche enthalten sind, d. h. ∞^2 Vektoren. Nun entspricht jedem unteren Punkt in den Fünfkomentensystemen eine unendliche Anzahl (∞^1) oberer Punkte (und umgekehrt). Daher werden wir auf dem Diagramm $\infty^2 \cdot \infty^1 = \infty^3$ Vektoren haben; man braucht nur eine Korrelation zwischen dem gegebenen unteren Punkte und der Kurve, auf der die unendlich vielen oberen Punkte liegen, aufzustellen. Diese Korrelation läßt sich prinzipiell genau so wie bei den quaternären Lösungen bewerkstelligen und zwar unter der nämlichen Bedingung, daß mehrere quintäre Gleichgewichte bereits ermittelt worden sind, und wiederum, je mehr solche Gleichgewichte um so genauer wird die graphische Auflösung aller diesbezüglichen Fragen sein.

Bei den quaternären Systemen ließen sich die gesättigten Lösungen mit gleichem Verhältnis zweier Komponenten, wie wir gesehen haben, durch Kurvenpaare ausdrücken. Bei den quintären Systemen dagegen werden solche Lösungen durch Flächenpaare dargestellt werden, da ja quintäre Gleichgewichte mit gleichem Verhältnis zweier Komponenten $\infty^{5-2-1} = \infty^2$ geben kann. Daher müssen wir zur Erhaltung von Kurvenpaaren auch bei den quintären Gleichgewichten gesättigte Lösungen mit gleichem Verhältnis nicht zweier, sondern dreier Komponenten haben, denn die Zahl solcher Gleichgewichte beträgt genau $\infty^{5-2-2} = \infty^1$.

In Fig. 26 (Tafel 2) sind einige solcher Paare (als dickere Linien) angeführt.

Das Paar $fd - f_1 d$ gibt sämtliche quintäre gesättigte Lösungen mit dem gleichen Verhältnis dreier flüssigen Komponenten $A : B : C = 1 : 1 : 1$. Als äußerste Lösungen dieser Paare müssen einerseits die

Zur Bestimmung der krummlinigen zweidimensionalen innerhalb des dreidimensionalen Tetraeders gelegenen Fläche ist es notwendig, möglichst viele Punkte dieser Fläche zu kennen; zur Bestimmung des krummlinigen dreidimensionalen innerhalb des vierdimensionalen Pentaeders enthaltenen Raumes ist ebenfalls die Kenntnis möglichst vieler Punkte dieses Raumes notwendig. Indessen sind diese Analogien, meiner Meinung nach, ganz überflüssig, da man ohne sie, wie aus dem Texte ersichtlich, auskommen kann.

gesättigte Lösung sein, die weder A , noch B , noch C enthält, d. h. der Punkt d , andererseits die quaternäre gesättigte Lösung, die nur diese drei flüssigen Komponenten im gegebenen Verhältnis enthält. Die letzte Lösung findet man leicht. Man teilt die untere Seite des Quadrats (oder noch besser die Horizontale 99) in $1 + 1 + 1 = 3$ Teile, verbindet den am nächsten der Diagonalen gelegenen Teilpunkt f' mit der Ecke E durch die Gerade $f'E$ und nimmt den Schnittpunkt f dieser Geraden mit der Kurve quaternären Gleichgewichts $\bar{n}a$, die sämtliche gesättigte Lösungen $EABC$ mit dem Verhältnis $B:C = 1$ gibt; es bleibt nur, vom unteren Punkte f den gesuchten Vektor ff_1 parallel dem Strahle $E\bar{n}$ zu ziehen. Hat man einige quintäre gesättigte Lösungen mit dem Verhältnis $A:B:C = 1:1:1$ experimentell ermittelt und verbindet man die unteren und oberen Punkte der Vektoren miteinander, so erhält man das gesuchte Paar $fd - f_1d$.

Das Paar $gd - g_1d$ gibt sämtliche quintäre Gleichgewichte mit dem Verhältnis $A:B:C = 7:1:1$. Dasselbe wird ebenso konstruiert; nur anstatt des Strahls Ef' zieht man den Strahl Eg' , wo der Punkt g' von seiner Horizontalen den neunten Teil ($7 + 1 + 1$), gerechnet von der Diagonale des Quadrats aus, abschneidet.

Das Paar $ha - h_1a$ gibt sämtliche quintäre Gleichgewichte mit dem Verhältnis $B:C:D = 1:2:5$.¹⁾ Als äußerste Lösungen dieses Paares sind der Punkt a , der weder B , noch C , noch D enthält, und der Vektor hh_1 , der die quaternäre gesättigte Lösung $EBCD$ mit dem Verhältnis $B:C = 1:2$ darstellt. Dies Paar wird ganz analog dem vorigen konstruiert; nur ist der Strahl Ek' zum Punkte h' gezogen, der von der Basis des Quadrats den achten Teil ($1 + 2 + 5$), gerechnet von der linken Seite, abschneidet, d. h. $Dh' = \frac{1}{8}DA$.

Endlich ist auf dem Schema noch ein Paar $ik - i_1k$ angeführt, das sämtliche quintäre Gleichgewichte, in denen $B:C = 1:2$ wie bei dem Paare $ha - h_1a$, und außerdem $E:(D + C) = 1:3$, angibt. Die unteren Punkte aller dieser Lösungen müssen auf dem Strahl Ai' liegen, bei dem in allen Punkten das Verhältnis $E:(C + D) = 1:3$ ist (d. h. der Punkt i' schneidet von der linken Seite DE des Quadrats den vierten Teil ($1 + 3$), gerechnet vom Punkte D , ab), und die oberen auf irgendeiner Kurve, wobei alle diese Vektoren parallel zueinander sein müssen, weil $B:C = \text{const.} = 1:2$. Als äußerste

¹⁾ Das Paar $pd - Ed$ gibt (vgl. den Schluß des vorhergehenden Abschnittes c) sämtliche quaternäre gesättigte Lösungen $EBCD$ mit dem Verhältnis $B:C = 1:2$ in jeder dieser.

Vektoren derartiger quintärer Gleichgewichte sind offenbar: K (Punktvektor), weil alle Punkte unterhalb K schon übersättigte Lösungen darstellen, und der Vektor der quaternären Lösung, der die Komponente A nicht enthält und den |gestellten Bedingungen genügt, d. h. der Vektor $i i_1$, der vom Schnittpunkte i des Strahls $i'A$ mit der Kurve $\bar{p}d$ parallel den Vektoren des quaternären Paares $\bar{p}d - dE(B:C = 1:2)$ gezogen ist. Hat man einige quintäre gesättigte Lösungen mit $B:C = 1:2$ und $E:(C+D) = 1:3^1)$ experimentell bestimmt, so erhält man ebenso viele Punkte des Paares $ik - i_1 k$, nach denen letzteres konstruiert werden kann.

Die Vektoren der ersten zwei Paare sind gegenseitig parallel, weil das Verhältnis $B:C$ in diesen allen $= 1:1$ ist; ebenso sind die Vektoren der zwei letzten Paare zueinander parallel und haben das Verhältnis $B:C = 1:2$.

Hat man auf dem Schema die Paare der quintären Gleichgewichte, so kann man Aufgaben, die den bei den quaternären Systemen angeführten analog sind (S. 202—213 dieser Zeitschrift, Bd. 151) leicht lösen, und zwar unter Benutzung ganz analoger Konstruktionsprinzipien.

Es sei auf dem Schema Fig. 26 ein Vektor xx' gegeben und es soll ermittelt werden 1. welche Lösung — ungesättigte, gesättigte, übersättigte — wird von ihm dargestellt; 2. falls diese Lösung nicht zu dem Gleichgewicht des gegebenen Schemas gehört, so soll eine ihr entsprechende Gleichgewichtslösung ermittelt werden, d. h. es soll eine Aufgabe, die der Aufgabe 9 S. 212 dieser Zeitschrift, Bd. 151, ähnlich ist, gelöst werden.

Wie früher findet man den oberen Punkt des Vektors, der eine gesättigte Lösung darstellt und dessen unterer Punkt mit dem unteren Punkt des gegebenen Vektors zusammenfällt. Wie schon

¹⁾ Dieses Paar ist auf dem Schema aufgenommen, um zu zeigen, welche Form es haben muß. Die zur Zeichnung desselben nötigen Daten erhält man folgendermaßen: Man stellt einige ungesättigte Lösungen von gegebenem Verhältnis $E:(C+D)$ her und zwar so, daß die Menge C bekannt ist; zu dieser Lösung fügt man B hinzu in Mengen gleich der Hälfte von C und läßt die Flüssigkeit A bis zur Sättigung zufließen. Die Verbindungsgeraden der oberen Punkte der äußersten Vektoren $i i_1$ und k werden hierbei gewisse Hinweise auf die Zusammensetzung der gesuchten gesättigten Lösung geben, da ja sämtliche Vektoren parallel zu $i i_1$ sein müssen. Beim Studium quintärer Gleichgewichte wird man freilich die ersten drei Paare lieber benutzen, weil man bei diesen an ein bestimmtes Verhältnis der festen Komponente nicht so gebunden ist wie bei dem letzten Paare.

am Anfang dieses Abschnitts gezeigt wurde, müssen jedem gegebenen unteren Punkte ∞^1 oberer Punkte entsprechen. Dies folgt auch aus der Phasenregel, denn mit der Angabe des unteren Punktes sind zugleich zwei Bedingungen eingeführt: $E =$ der Ordinate und $A + B =$ der Abszisse des Punktes x , und folglich muß die Anzahl der diesem Punkte entsprechenden quintären Gleichgewichte gleich $\infty^{5-2-2} = \infty^1$ sein. Somit werden sich im Punkte x unendlich viele Vektoren schneiden, die quintäre gesättigte Lösungen darstellen und deren obere Punkte auf einer gewissen Kurve liegen. Als äußerste Vektoren dieser Gleichgewichte müssen quaternäre gesättigte Lösungen sein und zwar diejenigen, deren unterer Punkt der Punkt x ist, d. h. die Lösung xx_1 des Systems $EACD$ und xx_4 des Systems $EABD$ (der untere Punkt x liegt innerhalb der unteren Flächen dieser beiden quaternären Gleichgewichte (vgl. Nr. 13 und 12 der Tabelle auf S. 230). Diese zwei äußersten Vektoren lassen sich nach Aufgabe 1 (S. 202 dieser Zeitschrift, Bd. 151) finden, wenn die Paare für die oben erwähnten quaternären Systeme bekannt sind (auf dem Schema sind diese Paare nicht angeführt und die Vektoren nur annähernd gezeichnet), und sind von den quintären Gleichgewichten unabhängig.

Um nun die Kurve der oberen Punkte zeichnen zu können, ist es notwendig, einige quintäre Gleichgewichte zu finden, die zwischen xx_1 und xx_4 liegen. Wiederum, je mehr solcher Paare der quintären Gleichgewichte wir besitzen, um so mehr Vektoren werden wir finden können und um so genauer die gesuchte Kurve zeichnen. Wir benutzen die vorhandenen vier Paare der quintären Gleichgewichte und verfahren genau so wie bei den quaternären Systemen.

Wir ziehen vom Punkte x zum Punkte E der reinen festen Komponenten einen Strahl und nehmen auf diesem den Teil Eq , der ganz in den Grenzen der Felder der gesättigten Lösungen liegt. Jeder Vektor, dessen unterer Punkt auf dem Strahl Eq tiefer als q liegt, stellt offenbar eine übersättigte Lösung dar. Würde sich der Punkt x im Punkte q (der Schnitt des Strahls mit der Kurve ad) befinden, so würde der Vektor aus einem einzigen Punkt, und zwar q bestehen; würde ferner der Punkt x in r (der Schnitt des Strahls Eq mit dem unteren Zweige gd des Paares $gd - g_1d$) liegen, so würde der obere Punkt in r_3 (der Schnittpunkt der von r parallel zu gg_1 gezogenen Geraden mit der Kurve $d g_1$) liegen. Würde x mit dem Punkte s (der Schnittpunkt des Strahls Eq mit dem Zweige fd des Paares $fd - f_1d$) zusammenfallen, so würde der obere Punkt s_3

(der Schnittpunkt der von S parallel zu ff_1 gezogenen Gerade mit dem Zweige $f_1 d$ des Paares $fd - f_1 d$) sein. Endlich können wir nach der Aufgabe am Schlusse des vorhergehenden Abschnitts noch einen Vektor tt_3 des quaternären Gleichgewichts $EBCD$ finden, der den Vektoren rr_3 und ss_3 parallel ist. Im ganzen haben wir also drei zueinander parallele Vektoren tt_3 , ss_3 , rr_3 und den Punktvektor q , die den folgenden Bedingungen genügen: 1. sie sind alle an E gesättigt; 2. sie haben, als parallele Vektoren, ein und dasselbe Verhältnis der Komponenten $B:C = 1:1$ und 3. $(A+B):(C+D) =$ dem Verhältnis dieser Größen in dem gegebenen Vektor xx' (weil die unteren Punkte dieser Vektoren auf einem Strahl aus dem Punkte E liegen) — d. h. sämtliche ermittelte Vektoren müssen auf dem Paare tqt_3 liegen. Zieht man daher vom Punkte x einen den gefundenen Vektoren parallelen Vektor xx_3 und verlängert ihn bis zum Schnitt mit der Kurve $t_3 s_3 r_3 q$, so findet man eine der quintären gesättigten Lösungen, die dem unteren Punkte x entsprechen.

Ebenso finden wir aus den Schnittpunkten u und v des Strahls Eq mit den beiden anderen Paaren $ik - i_1 k$ und $ha - h_1 a$ die Vektoren uu_2 und vv_2 quintärer gesättigter Lösungen mit dem Verhältnis $B:C = 1:2$. Nach diesen beiden Vektoren und den äußersten Vektoren q und ww_2 können wir das Paar quintärer Gleichgewichte $wq - w_2 q$ konstruieren, das sämtliche gesättigte Lösungen mit dem Verhältnis $B:C = 1:2$ und $(A+B):(C+D) =$ dem Verhältnis dieser Größen im gegebenen Vektor xx' gibt. Nach dem Paare $wq - w_2 q$ und dem Punkte x findet man den zweiten Vektor xx_2 quintärer Gleichgewichte mit unterem Punkte x .

Nach den gefundenen vier Vektoren xx_1 , xx_2 , xx_3 und xx_4 läßt sich die Kurve $x_1 x_2 x_3 x_4$ konstruieren, die die oberen Punkte sämtlicher quintärer gesättigter Lösungen gibt, deren unterer Punkt der Punkt x ist. Würde der gegebene Vektor xx' eine gesättigte Lösung darstellen, so müßte sein oberer Punkt im Punkte x_5 der gefundenen Kurve liegen. Da dies nicht der Fall ist, so kann der Vektor xx' eine gesättigte Lösung nicht darstellen. Da ferner sämtliche Vektoren abwärts zu Punktvektoren der Kurve ad zusammenschrumpfen und der gegebene Vektor xx' kürzer ist als er nach der von ihm auf dem Diagramme eingenommenen Stelle sein sollte (d. h. kürzer als xx_5), so kann man à priori sagen, daß er eine übersättigte Lösung darstellt.

Um die zweite Frage — eine dem Vektor xx' entsprechende gesättigte Lösung des Systems zu finden — zu beantworten, müssen

wir auf dem gegebenen Schema einen Vektor ermitteln, der eine gesättigte Lösung darstellt und sich von dem gegebenen nur durch die Menge der festen Substanz unterscheidet, einen Vektor also, der dasselbe Verhältnis der flüssigen Komponenten $A:B:C:D$ wie der gegebene aufweist. Ein solcher Vektor (vgl. Tabelle auf S. 224, Nr. 1) muß erstens xx' parallel sein und zweitens seine Endpunkte auf den durch die Endpunkte des letzteren durchgehenden Strahlen xE und $x'E$ liegen haben.

Zu der Ecke E .

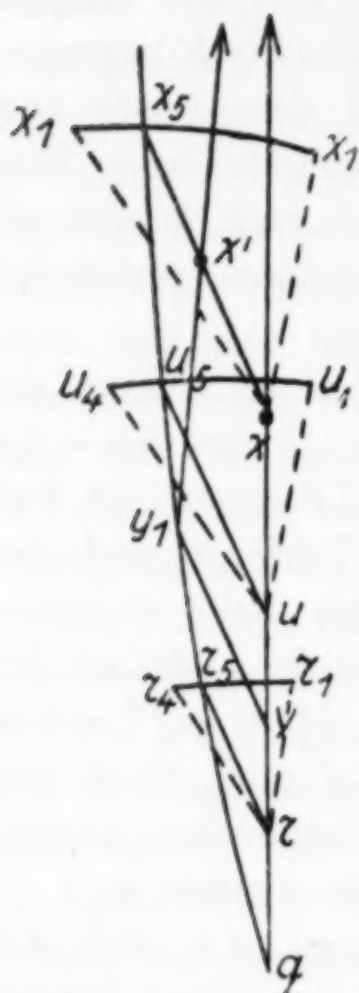


Fig. 26b.

Wir wollen $x_1 x_2 x_3 x_5 x_4$ analoge Kurven auch für r, u und die anderen auf dem Strahle Eq unterhalb x liegenden Punkte konstruieren. Diese Punkte sind deshalb gewählt worden, weil die Lösung xx' übersättigt ist, und demnach muß der Vektor, der der gesättigten Lösung entspricht, seinen unteren Punkt unter x haben. Die Konstruktion der Kurven $r_1 r_5 r_4, u_1 u_5 u_4$ usw. (Fig. 26b) ist für jeden Punkt auf dem Strahl Eq leicht durchführbar, weil sämtliche hierzu notwendigen Paare bereits bei der Aufsuchung der Kurve $x_1 x_2 x_4$ ermittelt worden sind. Von den Punkten r, u usw. ziehen wir nun die Vektoren rr_5, uu_5 usw. (Fig. 26b) parallel dem gegebenen Vektor xx' und verbinden die Punkte x_5, u_5, r_5 usw. mit q durch eine fließende Kurve. Wir erhalten so das Paar $Ex_5 u_5 r_5 \dots q - Exu r \dots q$, das sämtliche gesättigte quintäre Lösungen mit den Verhältnissen $B:C$ und $(A+B):(C+D)$ gibt, die den Verhältnissen dieser Komponenten in der Lösung xx'

gleich sind. Zieht man jetzt von dem oberen Punkte des gegebenen Vektors den Strahl Ex' , verlängert ihn bis zum Schnittpunkt y_1 mit der gefundenen Kurve $Ex_5 u_5 r_5 \dots q$ und zieht durch den Punkt y_1 eine Parallele $y_1 y$ zu $x'x$ bis zum Schnitt mit dem Strahle Exq , so erhält man den gesuchten „gesättigten“ Vektor, der dem gegebenen entspricht.¹⁾

¹⁾ Die eben gelöste Aufgabe führt geometrisch zu folgender: In einem vierdimensionalen Raume befinde sich ein aus vier gegebenen Kurven (hier vier Paare quintärer Gleichgewichte) begrenztes dreidimensionales Volumen. Es soll festgestellt werden, ob ein gewisser gegebener Punkt (hier Vektor xx') in diesem Volum liegt oder nicht. Es ist kaum hinzuzufügen, daß diese

Wir haben somit gefunden, daß die xx' entsprechende gesättigte Lösung tatsächlich unter der ersten liegt; folglich ist die Lösung xx' übersättigt. Die Menge der sich bei der Einstellung des Gleichgewichts ausscheidenden festen Komponente E ergibt sich aus der Differenz der Ordinaten der Punkte y und x . Ferner finden wir, ähnlich wie früher (S. 213), daß xx' einen Komplex darstellt, der aus Hy-Teilen der flüssigen Lösung yy_1 und He-Teilen des festen Körpers E zusammengesetzt ist, und zwar ist:

$$\text{Hy}:\text{He} = \frac{1}{yx}:\frac{1}{xE} = xE:yx.$$

Hat man auf dem Schema alle nötigen Paare quaternärer Gleichgewichte, sowie alles das, was für die Gleichgewichte niedriger Ordnung erforderlich ist, so wird man das gegebene Schema leicht analysieren und sämtliche diesbezüglichen Aufgaben lösen können. Das Paar $ik - i_1k$ ist, wie erwähnt, nur als Beispiel angeführt. Allgemein gesprochen zur Lösung der Fragen bezüglich beliebiger Vektoren, muß man auf dem Diagramm mindestens je ein Paar haben, das sämtliche quintäre Gleichgewichte mit dem konstanten Verhältnis der Komponenten: 1. $A:B:C$, 2. $B:C:D$, 3. $A:B:D$ und 4. $A:C:D$ angibt. Nur dann werden wir imstande sein, sämtliche Fragen, allerdings mit grober Annäherung¹⁾, zu lösen, ohne Zuhilfenahme ergänzender Versuche. Sind aber quintäre Paare gar nicht vorhanden oder reicht deren Anzahl zur Lösung der gegebenen Frage nicht aus, so wird man, falls alles Notwendige zur vollständigen Bestimmung sämtlicher partieller quaternärer Systeme in dem betreffenden quintären gegeben ist, ergänzende Versuche machen müssen, um hierher gehörende Fragen zu entscheiden.

Angenommen, es fehlen auf dem Schema Fig. 26 (Taf. 2) sämtliche quintäre Paare, hingegen liegt die vollständige Bestimmung aller partieller quaternärer Gleichgewichte vor. Wir nehmen wiederum den gegebenen Vektor xx' und lösen dieselbe Aufgabe. Die xx_1 und xx_4 analogen Vektoren lassen sich, da sie quaternäre Gleichgewichte darstellen, leicht finden und zwar für jeden beliebigen Punkt des Strahles Eq . Wir stellen einige Gemische der flüssigen

Analogien nur unnötige Schwierigkeiten herbeiführen, ohne eine klare Vorstellung zu geben. Bei der vorgeschlagenen Methode haben wir in allen Fällen keine fiktiven Symbole, sondern bloß Punkte, Kurven, Kurvenpaare usw.

¹⁾ Mit grober Annäherung, weil bei Vorhandensein nur eines einzelnen Paares mit dem gegebenen Verhältnis dreier flüssigen Komponenten alle Kurven nur nach drei Punkten konstruiert werden.

Komponenten her mit den gleichen Verhältnissen $B:C$ und $(A+B):(C+D)$ wie in der Lösung $x x'$. Dies ist gleichbedeutend mit der Bestimmung einiger oberer Punkte des Paares $E x_5 u_5 \dots q - E x u \dots q$ Fig. 26b und folglich mit der Bestimmung des Paares selbst. Dann aber wird die Aufgabe ganz analog gelöst. Der Unterschied besteht nur darin, daß wir wegen Fehlens quintärer Paare für jede einzelne Aufgabe besondere Paare konstruieren und besondere Analysen ausführen müssen.

Wir sehen somit, daß auch bei den quintären Systemen die Aufgabe im Prinzip genau so wie bei den quaternären gelöst werden kann und daß wir ferner sämtliche Haupttypen der Schemata quintärer Gleichgewichte ebenso wie dort systematisch ableiten können. Die Frage wird sozusagen auf das Kombinieren einfacher geometrischer Konstruktionen zurückgeführt.

VII. Einfachste Methoden zur graphischen Darstellung der Systeme, die aus mehr als fünf Komponenten bestehen.

§ 1. Systeme aus sechs Komponenten.

Systeme, die mehr als fünf Komponenten enthalten, lassen sich, wie auf S. 186 dieser Zeitschrift, Bd. 151, dargelegt, nur durch mehr als zwei Punkte einer Ebene darstellen. Solche Mehrpunktdiagramme sind in der letzten Zeit von H. E. BOEKE¹⁾ und W. EITEL²⁾ angewandt.

Indem wir die Idee, die für die graphische Darstellung 3-, 4- und 5-Komponentensysteme grundlegend ist, weiter entwickeln, gelangen wir leicht zum folgenden Verfahren zur graphischen Darstellung für Systeme aus sechs Komponenten.

Wir nehmen wiederum ein Rechteck oder Quadrat $ABCD$ (Fig. 27) und teilen es durch die Diagonale BD in zwei Hälften. Es wird gewünscht eine Zusammensetzung von sechs Komponenten $A + B + C + D + E + F = \text{const.} = 100\% =$ der Seite des Quadrates darzustellen. Wie früher tragen wir zuerst auf der Seite AD vom Punkte A aufwärts die Menge der äußeren Komponente F in Form des Abschnittes AE auf; vom Punkte E tragen wir auf der der Basis des Quadrates parallelen Maschenlinie in bestimmter auf der rechten Hälfte des Quadrates gegebenen Reihenfolge: $FE = A$, $FG = B$, $GK = C$ und $KH = D$ auf, dann wird HJ die Menge der Komponente E darstellen, da ja $JP = PB = AE = F$ ist.

¹⁾ Neues Jahrbuch für Mineralogie usw., 1916, 115—116.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 100 (1917), 95—142 und 103 (1918), 233—235.

§ 2. Systeme aus sieben und mehreren Komponenten.

a) Die vorzuschlagende Methode.

Zur graphischen Darstellung eines Systems aus 7 Komponenten $A+B+C+D+E+F+G = \text{const.} = 100\%$ trägt man, wie früher auf der Seite AD (Fig. 28) vom Punkte A aufwärts die äußere Komponente auf und auf der Horizontalen von E alle übrigen Komponenten in der in Fig. 28 angegebenen Reihenfolge. Von den erhaltenen Punkten F und G zieht man Parallele zur linken Seite des Quadrates, und von den Punkten J und H Parallelen zu der Diagonalen bis zu den Schnittpunkten N bzw. P . Dann geben die drei Punkte N ,

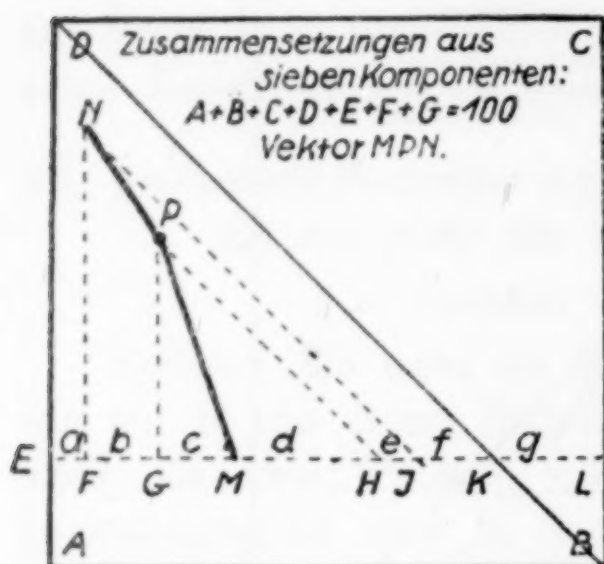


Fig. 28.

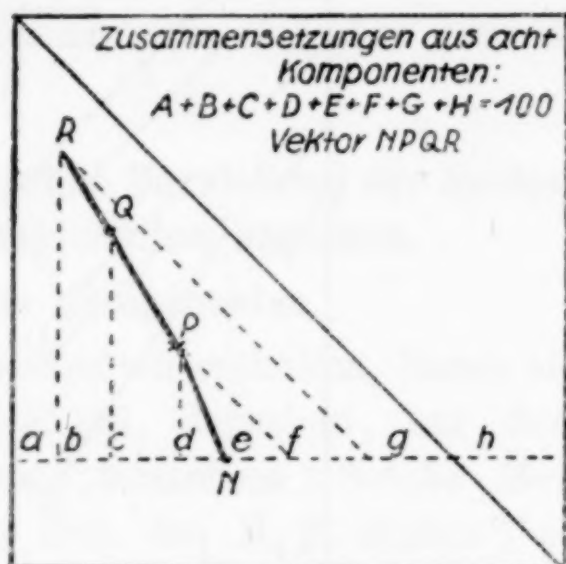


Fig. 29.

P und M (der mittlere Punkt wird bei Anwesenheit partieller Zusammensetzungen mit einem besonderen Zeichen versehen) die geforderte Zusammensetzung.

Somit wird die 7-Komponentenzusammensetzung ebenso wie die 6-Komponenten durch einen Dreipunktvektor dargestellt; der Vektor ist aber nicht gerade, sondern in seinem mittleren Punkte P geknickt.

Zusammensetzungen aus 8 Komponenten werden, wie in Fig. 29 gezeigt, durch einen Vierpunktvektor $NPQR$ mit einem Knick in P dargestellt. Sollen auf dem Diagramme Zusammensetzungen mit weniger als 8 Komponenten angegeben werden, so müssen die beiden mittleren Punkte P und Q besonders markiert werden.

Für Systeme mit neun Komponenten erhält man wiederum (vgl. S. 186 dieser Zeitschrift, Bd. 151) einen Vierpunktvektor, der aber schon zwei Knicke aufweist usw.

In seiner Rede in der feierlichen Sitzung der Russischen Akademie der Wissenschaften am 29. Dezember 1922 hat der Akademiker N. S. KURNAKOW die Bedeutung der graphischen Methoden für die Untersuchung physikalisch-chemischer Probleme aufs schärfste hervorgehoben; in diesem Sinne wies er dabei auf die bedeutungsvolle Freundschaft BERTHOLLET's, des Begründers der chemischen Statik, mit MONGE, dem Schöpfer der darstellenden Geometrie, hin.

Man kann mit Sicherheit sagen, daß die moderne physikalische Chemie ohne graphische Methoden in dieselbe schwierige Lage geraten wäre, in der sich die Bauingenieure vor MONGE befanden. Mit Recht hat ROOZEBOOM am Schlusse seiner Abhandlung über graphische Methoden die Bemerkung gemacht: „Ich hoffe, daß die jetzige Zusammenstellung eine neue Anregung zum Studium heterogener Gleichgewichte in vollem Umfange geben wird.“

An dem Gebäude der physikalisch-chemischen Analyse wäre die Aufschrift der Akademie von PLATO anzubringen: „Der Geometrie Unkundige soll hier nicht eintreten.“

Leningrad, Russisches geologisches Komitee.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juli 1927.

Die eutektische Gefrierpunktserniedrigung in binären Gemischen.

IV. Mitteilung.

Die Unabhängigkeit der eutektischen Gleichungen vom Druck.

Von E. KORDES.

Mit 1 Figur im Text.

In der II. Mitteilung¹⁾ ist schon die Vermutung ausgesprochen worden, daß die allgemeine eutektische Gleichung:

$$\frac{T_b - T_e}{T_b} : \frac{T_a - T_e}{T_e} = a : b \quad (1)$$

unabhängig vom äußeren Druck sein würde. In dieser Gleichung (1) bedeuten T_e die eutektische Temperatur, T_b und T_a die Schmelztemperaturen der beiden Komponenten (in absoluter Zählung) und a bzw. b deren Konzentration im Eutektikum in Molprozenten. Mit steigendem äußeren Druck verändern sich bekanntlich sowohl die Schmelztemperaturen der beiden Komponenten wie auch die eutektische Temperatur. Gleichzeitig verschiebt sich jedoch auch die Konzentration des Eutektikums, indem dieses, falls für beide Komponenten $\frac{dT}{dp}$ positiv ist, an derjenigen Komponente reicher wird, deren Schmelztemperatur durch den Druck weniger erhöht wird. Qualitativ scheint also obige Gleichung (1) ihre Gültigkeit bei einer Änderung des äußeren Druckes zu behalten. Es war nun von Interesse, an Hand von genauer untersuchten Systemen festzustellen, ob die Gleichung (1) auch in quantitativer Hinsicht unabhängig vom äußeren Druck sei. Leider sind bisher noch keine einfachen binären Systeme vom Typus V nach ROOZEBOOM über das ganze Konzentrationsgebiet in Abhängigkeit vom Druck näher untersucht worden. Von M. HASSELBLATT²⁾ ist jedoch vor einigen Jahren der Einfluß des Druckes auf das Schmelzdiagramm von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bis zu 3000 kg/cm^2 bestimmt worden. In Fig. 1 sind seine Resultate graphisch wiedergegeben. Wie man sieht, geben

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 167 (1927), 97—112.

²⁾ Ebenda 119 (1921), 313.

beide Komponenten in beträchtlichem Maße miteinander Mischkristalle. Weit störender für unsere Betrachtungen ist jedoch die Tatsache, daß beide Komponenten Hydrate darstellen, die im Eutektikum höchstwahrscheinlich teilweise zerfallen sind. Läßt man diese eventuell vorhandene Dissoziation außer acht, so kann man trotzdem

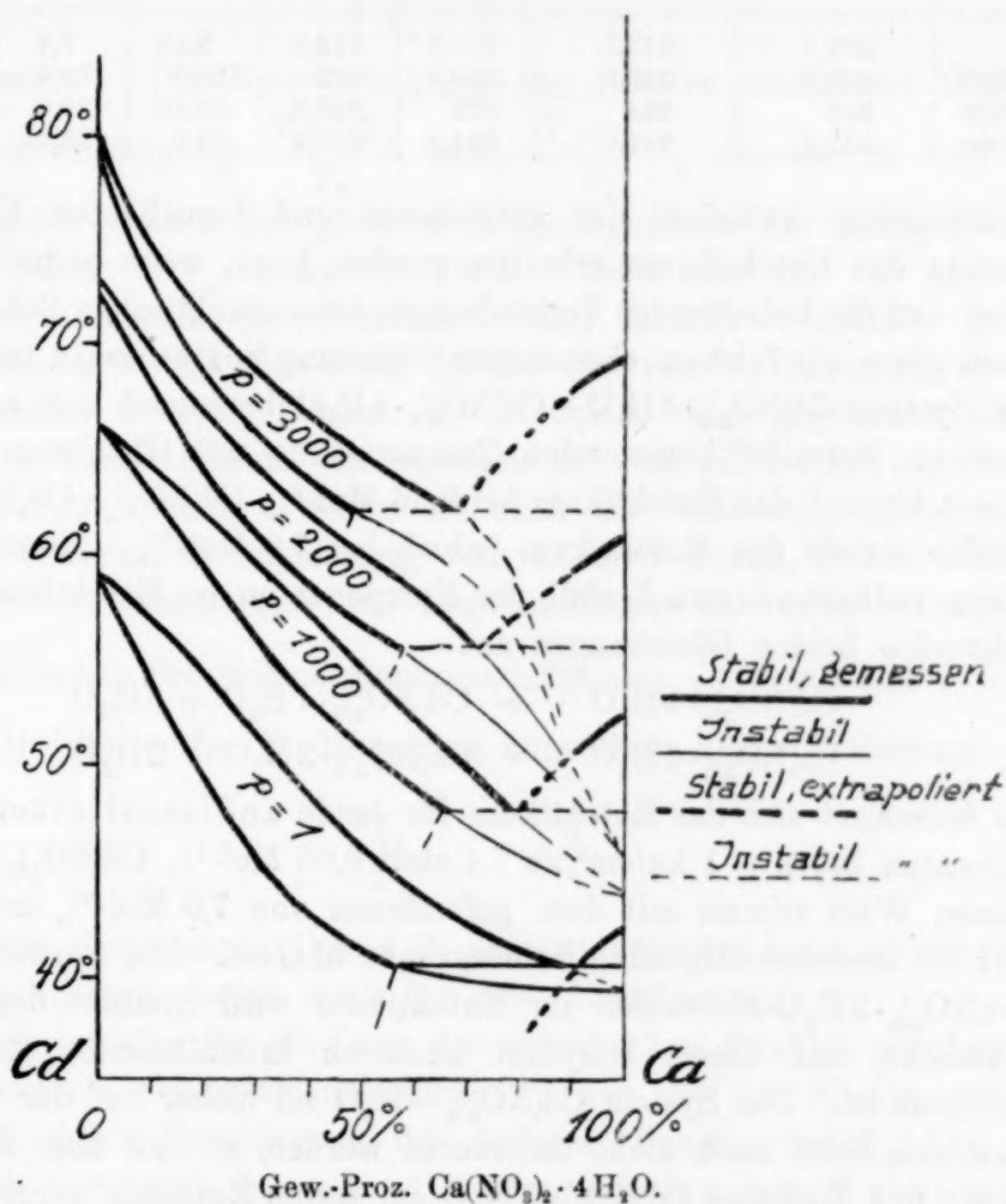


Fig. 1.

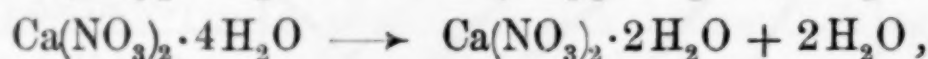
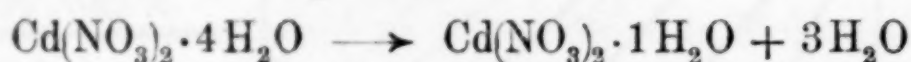
an Hand Tabelle 1 erkennen, daß die aus den jeweiligen Schmelztemperaturen des stabilen Systems nach Gleichung (1) berechneten eutektischen Konzentrationen (Spalte VI) sich in nahezu gleichem Maße mit dem Druck ändern, wie die gemessenen Konzentrationen (Spalte VIII). In der III. Mitteilung¹⁾ konnte gezeigt werden, daß in sehr zahlreichen Systemen vom Typus $\text{A}-\text{A}_n\text{B}_m$ oder $\text{A}_n\text{B}_m-\text{A}_x\text{B}_y$ eine gute Über-

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 168 (1927), 177—188.

Tabelle I.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
kg/cm ²	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ T_a	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ T_b	gef. T_e	ber. T_e	Mol-% $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
					ber. unkorr.	ber. korr.	gef.
1	332,3	315,5	313,6	312,8	9,66	7,4	7
1000	339,3	325,5	320,8	322	20,9	16,6	16,8
2000	346	334	328	327,6	25,66	20,6	21
3000	352,4	341,6	334,5	336,2	29,0	23,45	23,75

einstimmung zwischen der gefundenen und berechneten Konzentration des Eutektikums erhalten werden kann, wenn angenommen wird, daß die betreffenden Verbindungen beim eutektischen Schmelzen nach einer einfachen chemischen Gleichung vollständig zerfallen. Im System $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ berechnet sich aus den drei in Betracht kommenden Temperaturen mit Gleichung (1) für $p = 1 \text{ kg/cm}^2$ das Eutektikum bei 9,66 Mol-% $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Gefunden wurde das Eutektikum jedoch bei 7,0 Mol-%. Nimmt man einen vollständigen Zerfall der Komponenten im Eutektikum nach folgenden beiden Gleichungen an:



so berechnet sich das Eutektikum für beide undissoziierten Komponenten bei $p = 1 \text{ kg/cm}^2$ zu 7,4 statt 9,66 Mol-% $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; dieser Wert stimmt mit dem gefundenen von 7,0 Mol-% innerhalb der zu berücksichtigenden Fehlergrenze überein. Die Annahme von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen im Eutektikum wird gestützt durch die Tatsache, daß dieses Dihydrat auch im kristallisierten Zustande bekannt ist. Das System $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ ist bisher auf der wasserärmeren Seite noch nicht untersucht worden, so daß über die Existenz des Hydrates $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ im festen Zustande zurzeit noch nichts Sicheres ausgesagt werden kann.

Berechnet man die eutektischen Konzentrationen an Hand der Gleichung (1) auch für die höheren Drucke unter Annahme eines vollständigen Zerfalles der beiden Hydrate nach obigen Dissoziationsgleichungen, so erhält man die in Spalte VII der Tabelle wiedergegebenen Werte. Ein Vergleich mit den gemessenen Konzentrationen (Spalte VIII) zeigt, daß die Übereinstimmung durchaus befriedigend ist. Hieraus darf gefolgert werden, daß die allgemeine eutektische Gleichung (1) tatsächlich unabhängig vom Druck

ist, soweit nicht im System infolge der Druckänderung irgendwelche neue Komplikationen auftreten.

Die Abhängigkeit der eutektischen Temperatur von den Schmelztemperaturen der reinen Komponenten wird durch die Gleichung:

$$\left(\frac{T_b - T_e}{T_a - T_e} \right)^k = \frac{T_b}{T_a} \quad (2)$$

bestimmt.¹⁾ Die Konstante k ist die relative eutektische Gefrierpunktserniedrigung $\frac{T_b - T_e}{T_b}$ bzw. $\frac{T_a - T_e}{T_a}$, wie sie in dem betreffenden System bei gleichen Schmelzpunkten der Komponenten, also bei $T_b = T_a$, auftreten würde. Gibt man für das hier betrachtete System der Konstante k den Mittelwert 0,0327, so berechnen sich mit Gleichung (2) für die von M. HASSELBLATT angewandten äußeren Drucke die in Spalte V angegebenen eutektischen Temperaturen. Sie stimmen mit den gefundenen (Spalte IV) annähernd überein. Mithin ist auch die Gleichung (2) höchstwahrscheinlich unabhängig vom äußeren Druck, indem sich die eutektische Temperatur bei Druckänderung nur entsprechend der Veränderung des Schmelzpunktsverhältnisses $\frac{T_b}{T_a}$ verschiebt.

Da die in der II. Mitteilung angeführte dritte Beziehung:

$$\left(\frac{T_b}{T_a} \right)^{\frac{1}{k} - 1} = \frac{a}{b} \quad (3)$$

aus den Gleichungen (1) und (2) abgeleitet werden kann, gelten obige Betrachtungen ebenso auch für diese Beziehung (3).

Es ist also für die Lage des eutektischen Punktes gleichgültig, ob man die Schmelztemperaturen T_a bzw. T_b der Komponenten a und b durch Veränderung des äußeren Druckes auf T_a' bzw. T_b' bringt, oder statt dessen zwei andere, jedoch a bzw. b analog gebaute Stoffe nimmt. Erforderlich ist hierbei nur, daß diese neuen Stoffe T_a' bzw. T_b' entsprechende Schmelzpunkte haben, unabhängig bei welchem äußeren Druck dieses zutreffen sollte, z. B. auch bei $p = 1$. Die Schmelztemperatur wie auch die Konzentration der Eutektika sind in solch einem Fall in beiden Systemen dieselben.

Kennt man die Lage des eutektischen Punktes bei irgendeinem äußeren Druck, z. B. bei $p = 1 \text{ kg/cm}^2$, so kann man mit Hilfe der Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON, wenn die Volumenänderung beim

¹⁾ II. Mitteilung, I. c.

Schmelzen und die Schmelzwärme der beiden Komponenten bekannt sind, die Lage des eutektischen Punktes für jeden anderen äußeren Druck an Hand der eutektischen Gleichungen angenähert berechnen. Ist die Abhängigkeit der Schmelztemperaturen der beiden Komponenten vom Druck experimentell bestimmt, so wird die Berechnung der eutektischen Kurve noch wesentlich genauer.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die allgemeine eutektische Gleichung unabhängig vom Druck ist.

Dasselbe trifft sehr wahrscheinlich ebenso für die Beziehung zwischen der eutektischen Temperatur und den Schmelztemperaturen der beiden Komponenten, wie auch zwischen letzteren und der Konzentration des Eutektikums zu.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung,
28. November 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Dezember 1927.

Das Atomgewicht des Kupfers.

VON RUDOLF RUER.

Mit 4 Figuren im Text.

In Gemeinschaft mit KURT BODE¹⁾ habe ich vor einiger Zeit das Atomgewicht des Kupfers durch Reduktion von Kupferoxyd mit Wasserstoff zu $63,546 \pm 0,003$ bestimmt. Hierbei wurden die Gewichte des Kupferoxyds und des Kupfers durch Wägung in Luft ermittelt und rechnerisch auf den leeren Raum reduziert. Ich habe in Gemeinschaft mit J. KUSCHMANN²⁾ gezeigt, daß Kupferoxyd, welches bei 1000° geglüht, nach dem Erkalten gepulvert und durch ein Metallsieb von 0,25 mm Maschenweite getrieben war, d. h. die gleiche Behandlung erfahren hatte wie das zur Atomgewichtsbestimmung benutzte, bei Zimmertemperatur nur 0,56 mg Luft auf 100 g Substanz zu adsorbieren vermag, so daß es vollkommen zulässig ist, es in Luft zu wägen, wenn man die von T. W. RICHARDS³⁾ bei seinen Atomgewichtsbestimmungen angestrebte Genauigkeit von 1 auf 100 000 für ausreichend hält.

Die Untersuchung von durch Reduktion der Oxyde im Wasserstoffstrom bei 750° dargestelltem Kupfer und Eisen ergab zunächst⁴⁾, daß diese sich bei der Berührung mit Luft mit einer dünnen Oxydhaut überziehen. Bei Kupfer, welches nach beendeter Reduktion noch 2 Stunden bei 750° im Wasserstoffstrom geglüht, nach dem Erkalten zerrieben und durch ein Metallsieb von 0,25 mm Maschenweite getrieben war, betrug das Gewicht dieser Oxydhaut etwa 10 mg auf 100 g Kupfer. Wenn sich das Kupfer bei der Wägung in diesem Zustande befunden hätte, so würde sein Gewicht um $\frac{1}{10\,000}$ zu hoch gefunden sein. Nun mußte jedoch das Kupfer, um Gewichtskonstanz zu erreichen, nach beendeter Reduktion noch

¹⁾ R. RUER u. K. BODE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **137** (1924), 101; *Ber.* **58** (1925), 852; **59** (1926), 1698.

²⁾ R. RUER u. J. KUSCHMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **154** (1926), 69.

³⁾ T. W. RICHARDS, *Methods used in Precise Chemical Investigation*, Washington 1910, Carnegie Institution S. 108.

⁴⁾ R. RUER u. J. KUSCHMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **166** (1927), 257.

etwa 50 Stunden bei 750° im Wasserstoffstrome erhitzt werden¹⁾, wodurch ein starkes Zusammenschweißen der einzelnen Kupferteilchen bewirkt wird. Daraus ergibt sich, daß das bei der Atomgewichtsbestimmung zur Wägung gebrachte Kupfer eine weit geringere Oberfläche und somit ein weit geringeres Aufnahmevermögen für Sauerstoff besitzen mußte, als das oben erwähnte. Um diese Schlußfolgerung zu prüfen, wurde bei 1000° geglühtes Kupferoxyd im Wasserstoffstrom bei 750° in einem Porzellanschiffchen, welches durch eine größere Anzahl Querwände unterteilt war, reduziert und nach beendeter Reduktion noch mindestens 50 Stunden bei der gleichen Temperatur im Wasserstoffstrome geglüht. Durch diese Behandlung wurde das Kupfer in Form von Würfeln mit verhältnismäßig glatter, matter Oberfläche erhalten. 30 g dieses Kupfers wurden in der in der Mitteilung von R. RUER und J. KUSCHMANN²⁾ angegebenen Weise auf ihr Aufnahmevermögen für Luft geprüft, wobei die Evakuierung sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 440° ausgeführt wurde. Die Kupferwürfel nahmen, wenn die Evakuierung bei Zimmertemperatur erfolgt war, aus hinzutretener Luft nach $2\frac{1}{2}$ Stunden 0,24 mg, nach 19 Stunden 0,44 mg, bezogen auf 100 g Kupfer, auf. Wurde während der Evakuierung auf etwa 440° erhitzt, so betrug die Aufnahme nach 1 Stunde 1,26 mg, nach 67 Stunden 1,60 mg, wiederum bezogen auf 100 g Kupfer. Da das Kupfer schon vor seiner Untersuchung mit Luft in Berührung gekommen war, so kann man nicht mit Sicherheit schließen, daß die nach der Evakuierung bei 440° beobachtete Gewichtsvermehrung dem ganzen Betrage der bei der erstmaligen Berührung mit Luft entstehenden Oxydhaut entspricht, wenn dieses auch aus dem Grunde sehr wahrscheinlich ist, weil die nach mehreren aufeinanderfolgenden Evakuierungen bei 440° jeweilig aufgenommenen Sauerstoffmengen ihrem Betrage nach keine wesentliche Verringerung zeigten. Dieses läßt sich durch eine Diffusion der vorhandenen Oxydhaut von der Oberfläche in das Innere des Metalls, welche schon bei 440° mit hinreichender Geschwindigkeit stattfindet, erklären. Um das Gewicht der bei erstmaliger Berührung unseres Kupfers mit Luft entstehenden Oxydschicht zu bestimmen, dienten zwei gleiche Gefäße von der durch Fig. 1 wiedergegebenen Form. Sie hatten nahezu gleiches Gewicht, gleiches inneres und gleiches

¹⁾ R. RUER u. K. BODE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **137** (1924), 113.

²⁾ R. RUER u. J. KUSCHMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **154** (1926), 69.

äußeres Volumen. Das eine diente zur Aufnahme des zur Untersuchung benutzten Kupfers, das andere als Gegengewicht bei der Wägung. Fig. 1 a stellt einen Längsschnitt in halber natürlicher Größe dar. Man erkennt, daß bei der gewählten Hahnstellung das Innere des

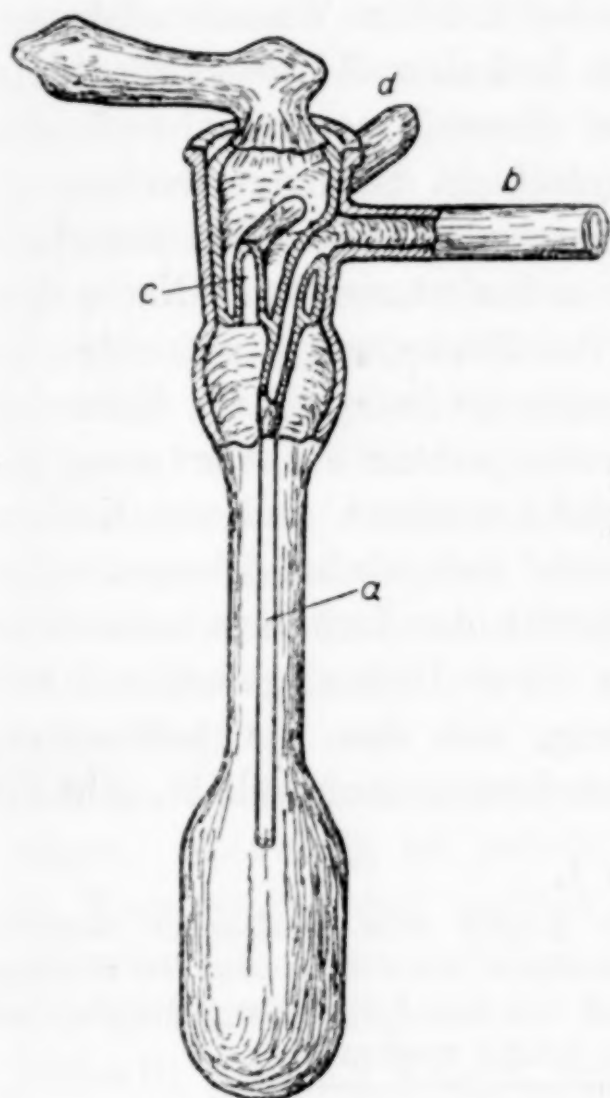


Fig. 1 a.

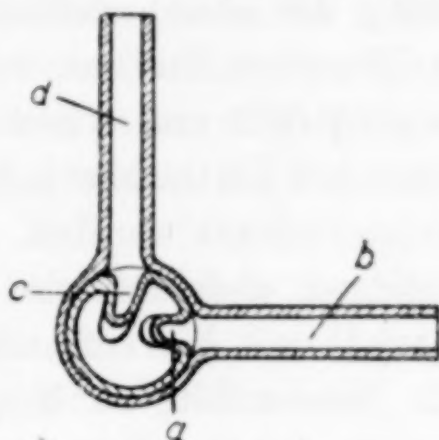


Fig. 1 b.

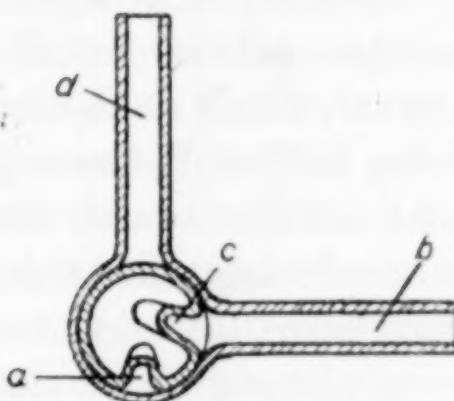


Fig. 1 c.

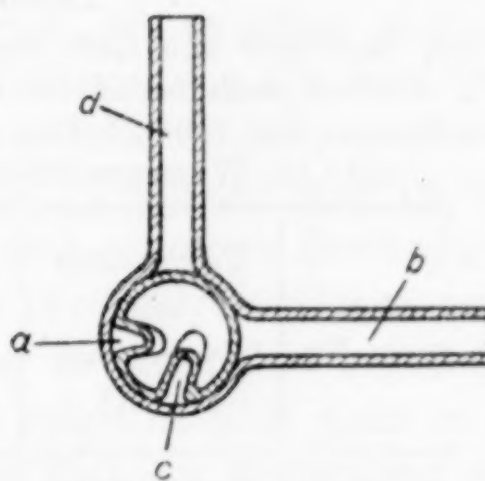


Fig. 1 d.

Gefäßes durch das lange Glasrohr *a* mit dem Stutzen *b* und durch das kurze, im Stopfen befindliche Glasrohr *c* mit dem Stutzen *d* in Verbindung steht. Die gleiche Hahnstellung ist in Fig. 1 b angenommen, welche einen Querschnitt durch das Gefäß in der Höhe der Stutzen wiedergibt. Durch eine Vierteldrehung des Hahnes (Fig. 1 c) ist die Verbindung des Gefäßinnern mit dem Stutzen *d* unterbrochen, eine solche besteht jetzt nur noch durch das kurze Glasrohr *c* mit dem Stutzen *b*. Bei einer weiteren Vierteldrehung des Hahnes (Fig. 1 d)

sind beide Verbindungen unterbrochen. Diese Vorrichtung ermöglichte es, durch das Innere des Gefäßes einen Gasstrom (Wasserstoff) zu leiten (Fig. 1a und b), es zu evakuieren (Fig. 1c) und es zu verschließen (Fig. 1d). Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß etwa 30 g der oben erwähnten, durch mindestens 50 stündiges Glühen im Wasserstoffstrome erhaltenen Kupferwürfel in das eine der Gefäße eingefüllt und 2 Stunden bei 450° im Wasserstoffstrome, welcher glühenden Platinasbest, festes Ätzkali und Phosphorpentoxyd passiert hatte, erhitzt wurden. Bei dieser Temperatur muß eine etwa vorhandene oberflächliche Oxydschicht reduziert werden, da die Kupferoxyde mit hinreichender Geschwindigkeit schon unterhalb 200° durch Wasserstoff zu Kupfer reduziert werden. Nach dem Erkalten wurde das Gefäß entweder bei Zimmertemperatur oder bei etwa 440° evakuiert und unter Benutzung des als Tara dienenden zweiten Gefäßes, welches bei Zimmertemperatur evakuiert war, gewogen. Darauf wurde in beide Gefäße trockene und von Kohlensäure befreite Luft einströmen gelassen und wieder gewogen. Die Kupferwürfel erleiden durch den Zutritt der Luft eine scheinbare Gewichtsverminderung, die sich aus ihrer Dichte (gefunden $8,880\ 19^{\circ}/4^{\circ}$) berechnen läßt. Der Betrag, um den die beobachtete Gewichtsverminderung hinter der berechneten zurückbleibt, gibt die

Tabelle 1.

Aufnahme von Sauerstoff aus Luft durch Kupfer vom spezifischen Gewicht $8,880\ 19^{\circ}/4^{\circ}$, welches nach beendeter Reduktion noch mindesten 50 Stunden im Wasserstoffstrome bei 750° geglüht und vor dem Luftzutritt 2 Stunden bei 450° im Wasserstoffstrome erhitzt worden war.

Ver- suchs-Nr.	Temperatur beim Evakuieren in $^{\circ}\text{C}$	Zeit in Stunden	Von 100 g Kupfer auf- genommene Sauerstoff- menge in mg
1	Zimmertemp.	2	1,22
		21	1,60
2	440	2	0,96
		45	1,60
		69	1,67
3	Zimmertemp.	2	0,78
		3	1,02
		6	1,19
		44	1,30
4	440	2	1,13
		3	1,36
		6	1,54
		20	1,71

Menge des vom Kupfer aufgenommenen Sauerstoffs an.¹⁾ Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die in der dritten Kolumne unter „Zeit in Stunden“ gegebenen Zahlen beziehen sich auf die Zeiten, welche seit dem Einströmen der Luft in die evakuierten Gefäße verflossen sind. Die in der vierten Kolumne unter „Von 100 g Kupfer aufgenommene Sauerstoffmenge in mg“ mitgeteilten Zahlen stellen die Gewichtszunahme in Milligrammen, bezogen auf 100 g Kupfer dar, die das vorher im Vakuum befindliche Kupfer durch das Zutreten von Luft erfahren hat. Die Zahlen lassen erkennen, daß die Unterschiede zwischen den Versuchen, bei denen bei Zimmertemperatur evakuiert wurde, und denjenigen, bei denen bei 440° evakuiert wurde, nicht größer sind, als zwischen den gleichartig ausgeführten Versuchen.

Da das Kupfer bei den Atomgewichtsbestimmungen vor der Wägung etwa 2 Stunden mit der Luft in Berührung gewesen war, so hatte es, wie das Mittel aus den vier in Tabelle 1 für 2 Stunden gegebenen Werten ergibt, 1,02 mg Sauerstoff auf 100 g aufgenommen. Der hierdurch verursachte Wägefehler ist danach auch nicht größer, als ihn T. W. RICHARDS²⁾ bei seinen Atomgewichtsbestimmungen zuläßt. Begnügt man sich mit einer solchen Genauigkeit, so darf man im Wasserstoffstrome bei 750° reduziertes Kupfer an der Luft wägen. Notwendig ist jedoch, daß das Kupfer so lange bei 750° im Wasserstoffstrome geglüht wird, bis es völlig gewichtskonstant geworden ist. Dies erfordert allerdings, wie aus dem von R. RUER und K. BODE³⁾ mitgeteilten Beispiel hervorgeht, eine recht lange Glühzeit; etwa 4 g Kupfer, welche 15 Stunden lang im Wasserstoffstrome geglüht waren, verloren nach weiterem 20stündigem Glühen noch 0,04 mg und nach weiterem 16stündigem Glühen noch 0,01 mg. Der Grund dafür, daß das Kupfer so lange Zeit braucht, um völlig gewichtskonstant zu werden, liegt wahrscheinlich nicht so sehr darin, daß Reste des Kupferoxyds lange Zeit der Einwirkung des Wasserstoffs widerstehen, als darin, daß frisch reduziertes Kupfer, wenn es mit der Luft in Berührung kommt, sich oberflächlich reoxydiert und daß die hierdurch bewirkte Gewichtsvermehrung, wie wir gesehen haben, durch längeres Glühen im Wasserstoffstrome infolge der fortschreitenden Verkleinerung der Oberfläche immer geringer wird, um sich einem konstanten kleinen Grenzwert zu nähern, der dann

¹⁾ R. RUER u. J. KUSCHMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 166 (1927), 273.

²⁾ T. W. RICHARDS, l. c.

³⁾ R. RUER u. K. BODE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 137 (1924), 113.

erreicht wird, wenn die Oberfläche sich durch weiteres Glühen nicht mehr merklich verkleinert.

Tabelle 2.

Nr.	CuO im Vak. gefunden	CuO im Vak. korrigiert	Cu im Vak. gefunden	Cu im Vak. korrigiert	Cu : CuO	Atomgew.
1	4,84 408	4,84 405	3,86 981	3,86 977	0,798 871	63,551
2	3,28 113	3,28 111	2,62 113	2,62 110	0,798 846	63,541
3	4,67 558	4,67 555	3,73 506	3,73 502	0,798 841	63,539
4	2,57 201	2,57 200	2,05 458	2,05 456	0,798 818	63,530
5	4,40 776	4,40 774	3,52 126	3,52 122	0,798 872	63,551
6	3,07 802	3,07 800	2,45 887	2,45 885	0,798 847	63,541
7	4,92 491	4,92 488	3,93 438	3,93 434	0,798 870	63,551
8	6,17 514	6,17 511	4,93 316	4,93 311	0,798 870	63,551
					0,798 854	63,544

Wenn die von T. W. RICHARDS angestrebte Wägenauigkeit von 1 auf 100000 ausreichend ist, so können die Korrekturen, die an den rechnerisch aus den Luftgewichten ermittelten Vakuumgewichten des Kupferoxyds und des Kupfers anzubringen sind, weil $\frac{1}{100000}$ nicht übersteigend, keinen nennenswerten Einfluß auf das Endresultat haben, zumal die beiden Fehlerquellen im entgegengesetzten Sinne auf dieses einwirken. Dies wird durch Tabelle 2 bestätigt, in deren zweiter Kolumne unter „CuO im Vakuum gefunden“ und in deren vierter Kolumne unter „Cu im Vakuum gefunden“ die von RUER und BODE¹⁾ mitgeteilten Gewichte, welche rechnerisch aus den Luftgewichten ermittelt waren, zusammengestellt sind. In der dritten Kolumne unter „CuO im Vakuum korrigiert“ und in der fünften Kolumne unter „Cu im Vakuum korrigiert“ finden sich die auf Grund des Adsorptionsvermögens des Kupferoxyds für Luft und der oberflächlichen Oxydierbarkeit des Kupfers durch Luft korrigierten Gewichte. Das sich aus diesen korrigierten Gewichten ergebende Verhältnis Cu : CuO findet sich in der sechsten Kolumne, sein Mittelwert 0,798854 ist nur um vier Einheiten in der sechsten Stelle hinter dem Komma kleiner, als der aus den unkorrigierten Werten berechnete. Der sich infolgedessen für das Atomgewicht des Kupfers ergebende Wert beträgt $63,544 \pm 0,003$ und ist nur um zwei Einheiten der dritten Dezimale hinter dem Komma kleiner, als der zuerst erhaltene.¹⁾

¹⁾ R. RUER u. K. BODE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 137 (1924), 114; *Ber.* 58 (1925), 858.

Aachen, Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 1927.

Über neuartige Mischkristalle. VIII.

Von D. BALAREW.

Mit einer Figur im Text.

Nach meinen in den Beiträgen VI und VII zur Frage¹⁾ angegebenen Resultaten wurde es klar, daß durch die Feststellung der wahren Natur der neuartigen Mischkristalle die Frage über den Gang des Wachsens eines Krystalls überhaupt bei der Anwesenheit von fremden Salzen eine Beleuchtung bekommen wird. Bevor ich aber allgemeine Schlußfolgerungen bezüglich der letzteren Frage auf Grund meiner bisherigen Resultate in dieser Arbeit mache, werde ich die Reihe von Tatsachen, die in Zusammenhang mit der Frage über die wahre Natur der neuartigen Mischkristalle stehen, durch folgende neue ergänzen.

In dem VI. Beitrag dieser Arbeit habe ich gezeigt, daß die Bedingungen des Fällens von BaSO_4 bei dem Ausnutzen der Methode der freien Diffusion nicht vollkommen vergleichbar sind während der Dauer des ganzen Prozesses des Fällens. Aber bevor ich eine andere sichere Methode gesucht habe, wollte ich die in Frage kommende Erscheinung des Mitfällens in großen Zügen beleuchten. Darum habe ich auch die in diesem Beitrag angegebenen Fällungen unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie die Fällungen in meinem V., VI. und VII. Beitrage.

I. Aus den Resultaten meiner Untersuchungen bezüglich der Abhängigkeit zwischen dem K_2SO_4 - und dem Wassergehalt in den BaSO_4 -Kristallen, welche in der Tabelle 1 des VI. Beitrags angegeben sind, sieht man, daß die entsprechende Kurve ein Minimum besitzt. Von dem Standpunkt der oben gestellten Aufgabe aus war es besonders interessant, ob die Kurven der eingeschlossenen K_2SO_4 - und Wassermengen durch Null durchgehen, d. h. ob es Bedingungen gibt, bei welchen aus einer KCl-enthaltenden Lösung reines BaSO_4 ausfallen könnte.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 168 (1927), 154, 292.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 169.

In der Tabelle 1 und Fig. 1 sind die Resultate der Analysen der $K_2SO_4 \cdot BaSO_4 \cdot H_2O$ -Systeme angegeben.

Tabelle 1.

Nr.	Äußere Flüssigkeit	Gewichtsverlust bei Calcinierung in %	Die calcinierte Masse enthält K_2SO_4 in %
1	Wasser	1,42	5,71
2	2,5 g KCl im Liter	1,95	4,25
3	5 „ „ „ „	0,92	2,29
4	15 „ „ „ „	0,65	3,74
5	30 „ „ „ „	1,65	3,01
6	60 „ „ „ „	1,45	3,14
7	300 „ „ „ „	3,19	6,25

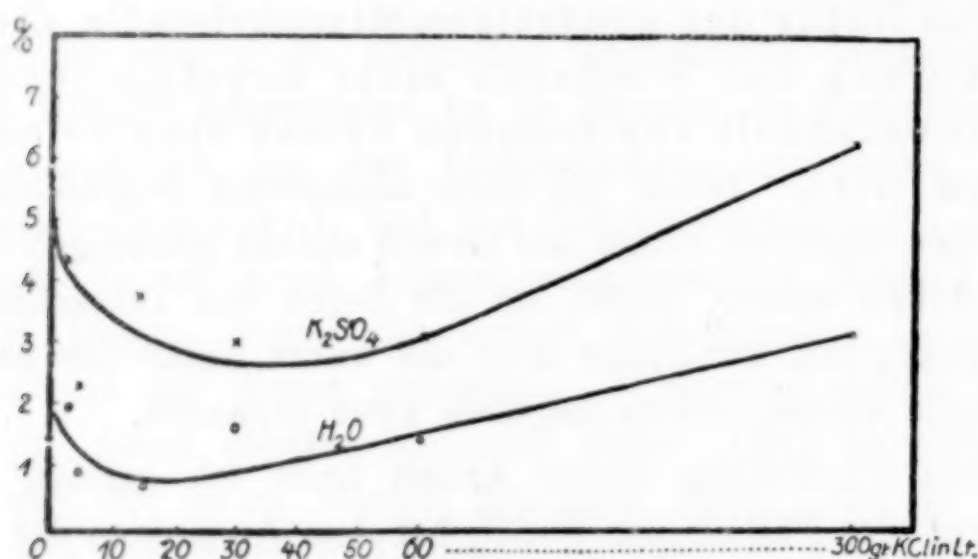


Fig. 1.

Aus diesen Resultaten ersieht man, daß bei der Erhöhung des KCl-Gehaltes in der äußeren Flüssigkeit, in welcher $BaCl_2$ und K_2SO_4 frei diffundieren, kein Punkt existiert, in welchem ein Bariumsulfat frei von K_2SO_4 und H_2O ausfällt.

II. Es wäre interessant zu untersuchen, ob ein einfacher Zusammenhang zwischen den Bautypen der adsorbierten fremden Salze und dem Bautypus des $BaSO_4$ und ein ebensolcher zwischen der Menge des eingeschlossenen Wassers und den eingeschlossenen fremden Salzen existiert.

Darum wurden die Fällungsprodukte aus $BaCl_2$ und H_2SO_4 bei äußerer Flüssigkeit von HCl und die Fällungsprodukte aus der tropfenweisen Fällung einer fast gesättigten $CaSO_4$ - bzw. $SrSO_4$ -Lösung mit einer n/20- $BaCl_2$ -Lösung beim Überschuß der letzteren Sulfate in der Mutterlauge analysiert.

Die Resultate dieser Analysen sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben.

Tabelle 2.

Fällung von n/1-BaCl₂ und n/1-K₂SO₄-Lösung.

Äußere Flüssigkeit in %	BaCl ₂ in %	Gewichtsverlust bei Calcinierung in %	HCl in %	H ₂ O in %
Wasser ¹⁾ . . .	0,41	—	0,18	1,13
2,5 HCl . . .	0,16	3,24	0,25	2,99
6 „ . . .	0,89	2,75	0,39	2,36
12 „ . . .	0,69	1,56	0,34	1,22
24 „ . . .	1,35	2,23	0,21	2,02

¹⁾ Die Resultate von HULET u. DUSCHEK, *Z. anorg. Chem.* 40 (1904), 196.

Tabelle 3.

1.	100 g BaSO ₄	sind zusammen mit	7,92 g CaSO ₄	ausgefallen
2.	100 „ „	„ „	5,99 „ „	„
3.	100 „ „	„ „	6,28 „ „	„
4.	100 „ „	„ „	10,86 „	SrSO ₄ „
5.	100 „ „	„ „	9,98 „ „	„
6.	100 „ „	„ „	10,23 „ „	„

Aus diesen Resultaten ersieht man,

1. daß die Kurve mit den Koordinaten der HCl-Konzentration und der Menge des adsorbierten BaCl₂ einen ähnlichen Verlauf besitzt, wie ihn alle in der Tabelle 1 meines VI. Beitrages angegebenen Kurven haben.

Im ersten Augenblick schien es, daß die Resultate bezüglich der Menge der eingeschlossenen fremden Salze von verschiedenen Typen, wie die des KMnO₄, K₂SO₄, BaCl₂, CaSO₄ usw. nicht in bestimmten Sinne direkt zu deuten waren, da diese Menge von der Konzentration der fremden Salze in der Mutterlauge und in bestimmtem Grenzen auch von der Geschwindigkeit des Fällens abhängt und da auch die Löslichkeit der fremden Salze in dem Wasser eine Rolle dabei spielen kann. Die Tatsache aber, daß die eingeschlossenen Mengen der fremden Salze, die von verschiedenen Typen und doch im allgemeinen nahe miteinander verwandt sind, erlaubt uns trotzdem die Schlußfolgerung zu machen, daß

2. der Bautypus kein entschiedener Faktor ist, der die Mengen der adsorbierten fremden Salze bestimmen kann.

III. Beim Erwärmen gehen die anisotropen Prismen von BaSO₄·K₂SO₄·H₂O in isotrope über. Falls wirklich dabei die einfachsten regelmäßig orientierten Prismen von reinem BaSO₄ sich homogen unregelmäßig durcheinander mischen, so müßte man folgendes erwarten:

In den anisotropen Prismen werden die Capillaren an einigen Stellen, in welchen Kriställchen sich mit den in der Nähe stehenden verbinden, unterbrochen. Darum wird der Weg der Capillaren in diesen Prismen im allgemeinen sehr zickzackförmig, und viele von diesen Wegen werden an bestimmten Stellen unterbrochen sein. Beim Übergang der anisotropen Prismen in isotrope müßte eine Verbindung der einzelnen Capillaren zu längeren stattfinden. Wenn das der Fall wäre, so müßten die isotropen Prismen schneller als die anisotropen von der Permanganatlösung gefärbt werden. Die Versuche haben diese Annahme unterstützt.

Prismen, die bei fünf wenig verschiedenen Bedingungen aus einer KCl-Lösung (vgl. VI. Beitrag) gefällt waren, wurden einerseits ungekocht — anisotrop —, andererseits nach dem Kochen — in isotrope übergegangen — mit KMnO_4 -Lösung begossen. Nach 2 Wochen hatte sich gezeigt, daß die isotropen Prismen nach dem Auswaschen mit Wasser und Oxalschwefelsäure mehr rosa gefärbt sind, als die isotropen, ebenso behandelten.

Im Zusammenhang mit derselben Frage habe ich folgende Versuche mit einer BaSO_4 -halbdurchlässigen Membran gemacht.

Nach BARTELL¹⁾ ist nur eine solche Membran halbdurchlässig, die aus fein gefällten BaSO_4 -Teilchen entsteht. Folgende meiner Versuche zwingen uns anzunehmen, daß dabei in der Tat auch die Capillaren der gefällten BaSO_4 -Teilchen eine Rolle spielen.

Bereitet man eine BaSO_4 -halbdurchlässige Membran (in dem Tongefäße ist die BaCl_2 -Lösung), so läßt sie einige Wochen lang das Wasser der BaCl_2 -Lösung mit fast konstanter kleiner Geschwindigkeit herausdiffundieren. Gießt man aber in das Tongefäß anstatt reiner wäßriger BaCl_2 -Lösung eine solche mit Zucker oder KMnO_4 -Lösung gemischt, so ist die Membran schon nach 2—3 Tagen verdorben — durch sie fangen auch die BaCl_2 -Moleküle an herauszudiffundieren. Der Zucker und das KMnO_4 verwandeln wahrscheinlich in diesem Fall die anisotropen Kristalle in isotrope und dadurch vergrößern sie die Capillaren der BaSO_4 -Teilchen.

Man muß also annehmen, daß das System $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{BaCl}_2 \cdot \text{HCl}$ in der Form, in welcher es in den Poren des Tongefäßes gebildet ist, in einem Gleichgewichtszustand ist. Wie beim Erwärmen (vgl. VII. Beitrag), so auch beim Berühren bzw. Eintreten von

¹⁾ FREUNDLICH, Capillarchemie. 1922, 1028.

fremden Stoffen bzw. Salzen in seine Capillaren entfernt sich dasselbe System von dem Gleichgewichtszustand und geht in ein isotropes Gemisch über. Die Geschwindigkeit dieses Übergangs vermindert wahrscheinlich die summarische Geschwindigkeit des Färbens von KMnO_4 der anisotropen Teilchen.

VI. Es wäre ferner interessant zu untersuchen, ob bei der Orientierung der NaBr-Kristalle auf der Oberfläche des PbS sich auch Wasser bzw. NaBr-Lösung mechanisch einschließt.

Es wurden in dieser Richtung viele Versuche gemacht. Dabei aber hat sich gezeigt, daß beim Begießen der Galinitstückchen mit einer konzentrierten NaBr-Lösung besonders bei höherer Temperatur in kurzer Zeit große Mengen von Pb in die Lösung übergehen. So fällt aus dem Filtrat nach dem Filtrieren und nach der Verdünnung mit Wasser ein hell gelber Niederschlag aus und dieselbe verdünnte Lösung gibt mit H_2S eine schwarze Fällung usw.

Es ist also klar, daß an den Berührungspunkten der PbS-Kristalle und der NaBr-Lösung komplexe Ionen existieren und darum kann man die Orientierung der NaBr-Kristalle auf der Oberfläche des PbS nicht direkt in bestimmtem Sinne deuten.

Allgemeine Schlußfolgerungen.

Die Resultate meiner bisherigen Untersuchungen über die Natur der neuartigen Mischkristalle, speziell der BaSO_4 -Systeme, haben gezeigt, daß die BaSO_4 -Kristalle eine spezifische Adsorptionsfähigkeit gegen verschiedene Salze besitzen. So adsorbieren sie auf ihren Oberflächen große Mengen von KMnO_4 , NaMnO_4 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ usw., dagegen keine Mengen von KCl, NaCl, NH_4Cl , LiCl, CaCl_2 usw. (VI. Beitrag). Andererseits kann sich auf der Oberfläche dieser Kristalle nur ein polargebautes festes Salz adsorbieren. Kristalle, die KMnO_4 enthalten, enthalten kein BaCl_2 ¹⁾, aus einer Lösung von gleichen Mengen von KCl und NH_4Cl fallen BaSO_4 -Kristalle aus, die nur K_2SO_4 enthalten usw. (VII. Beitrag). Diese zwei Befunde erlauben uns folgende Hypothese über den Gang des Wachsens der BaSO_4 -Kristalle in Anwesenheit von fremden Salzen auszubauen und dadurch den Ursprung der so großen Porosität der ungereinigten Präparate zu erklären.

Das Wachsen der BaSO_4 -Kristalle aus ihrer übersättigten Lösung findet statt durch Diffusion der schwimmenden Moleküle

¹⁾ GEILMANN und WÜNNENBERG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 159 (1927), 271.

durch die in sehr kurzer Zeit gebildete adsorbierte Schicht des selben Salzes auf den schon formierten Kristallen — Theorie von NERNST. Bei Anwesenheit von fremden Salzen, z. B. KMnO_4 , müßten wir uns das Wachsen der BaSO_4 -Kristalle in folgender Weise vorstellen.

Es ist zu erwarten, daß die Dicke der Schicht der auf der Oberfläche des BaSO_4 adsorbierten Permanganatlösung von den Dimensionen der BaSO_4 -Kristalle abhängen wird. Auf den eben entstehenden BaSO_4 -Keimen wird diese Dicke fast Null sein. Beim Wachsen der Keime wird diese Dicke bis zu einer gegebenen Grenze der Dimensionen des Kristalls immer größer und größer, und damit werden auch die entsprechenden Konzentrationen der verschiedenen Schichten der adsorbierten Lösung größer und größer sein.

Aus diesem Grunde können die Keime regelmäßig — von allen Seiten gleichmäßig — wachsen, so, als ob sie aus einer reinen wäßrigen Lösung von BaSO_4 wachsen würden. Auf den größer werdenden BaSO_4 -Kristallen wird aber die adsorbierte Schicht von KMnO_4 immer mehr und mehr undurchlässig für die schwimmenden BaSO_4 -Moleküle werden. Für die auf eine freie große Oberfläche der BaSO_4 -Kristalle adsorbierte Schicht von KMnO_4 ist das gelöste BaSO_4 ein zweites polar gebautes festes Salz. Gleichzeitig damit werden die Bedingungen eines regelmäßigen Wachsens der BaSO_4 -Kristalle immer ungünstiger, bis eine Grenze der Dimensionen der BaSO_4 -Kristalle erreicht wird, über welche nur eine Bildung von Verwachsungen auf dem Rande der schon gewachsenen Kristalle möglich ist. Am Rande eines Kristalls muß unbedingt die Konzentration der Schichten des adsorbierten KMnO_4 im allgemeinen kleiner sein als auf einer Ebene des Kristalls.

Wir müssen dabei annehmen, daß die Verwachsung unter diesen Umständen auf solche Art und Weise vor sich geht, daß nur Teile der adsorbierten Schicht und kleine Teile von der freien Mutterlauge mechanisch eingeschlossen werden können.

Durch diese Hypothese sind alle von mir und von GRIMM festgestellten Tatsachen bezüglich des Ausfallens von BaSO_4 in Anwesenheit von fremden Salzen erklärbar. Durch dieselbe werden vielleicht auch viele von den Verunreinigungen der gefällten Salze verständlich.

Ausrechnungen über die Größe der elementaren Bausteine von reinem BaSO_4 in dem großen ungereinigten Sulfatteilchen werde ich später ausführen, nämlich, nachdem ich die von mir entdeckten Verhältnisse durch genauere Zahlen (vgl. S. 257) belegt haben werde.

Die Dimensionen der elementaren BaSO_4 -Teilchen müssen jedenfalls im allgemeinen sehr klein sein, um sie von den Kräften, die die Formierung des Kristalls bestimmen, auch bei der Anwesenheit von adsorbierten Lösungsschichten zwischen ihnen, in regelmäßigen Prismen (vgl. VI. Beitrag) orientieren zu können. Diese Dimensionen werden von der Konzentration der fremden Salze in der Mutterlauge abhängen — aus einer an fremden Salzen verdünnten Mutterlauge könnte der BaSO_4 -Keim bis zu größeren Dimensionen regelmäßig als reines BaSO_4 wachsen, als wie aus einer an fremden Salzen konzentrierteren Mutterlauge, da bei der Steigerung der Konzentration des fremden Salzes die Grenze der Dimensionen, die ein regelmäßiges Wachsen noch erlauben, sich im allgemeinen erniedrigen wird. Hier liegt die Erklärung der Tatsache, daß z. B. aus einer verdünnten KMnO_4 -Lösung das ausgefällte BaSO_4 ärmer an KMnO_4 ist.

Sofia, Institut der Universität für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 1927.

Kolloidsynthesen mit Hilfe von Titan-(3)-chlorid.¹⁾

VI. Mitteilung.

Über kolloides Palladium.

Von A. GUTBIER† und H. WEITHASE.

Die Methode, kolloide Metalle mittels Titan-(3)-chlorid herzustellen, wurde auch für die Kolloidsynthese von Palladium zur Anwendung gebracht.

Als Ausgangslösung diente einerseits eine etwa 1%ige Palladium-(2)-chloridlösung, während andererseits als Reduktionsflüssigkeit eine bereits früher beschriebene²⁾, etwa 15%ige Titan-(3)-chloridlösung (KAHLBAUM) in geeigneten Verdünnungen und nach besonderer Vorbehandlung zur Anwendung kam. Die Vorbehandlung erfolgte auch hier, wie bei den früher beschriebenen Kolloidsynthesen am zweckmäßigsten in der Weise, daß die konzentrierte Titan-(3)-chloridlösung jedesmal unmittelbar vor dem Gebrauch verdünnt, und mit gesättigter Natriumacetatlösung beinahe neutralisiert, aufgekocht und wieder abgekühlt wurde. Die gesamte Arbeitsweise ist von der früher beschriebenen nicht wesentlich verschieden, so daß hier nicht weiter darauf eingegangen zu werden braucht.

Alle Erfahrungen, die bei der Darstellung des Palladiumtitanpurpurs gewonnen, und alle Versuche, die mit ihm angestellt wurden, weisen darauf hin, daß der Palladiumtitan-(4)-oxydhydratpurpur³⁾ aus kolloidem Titan-(4)-oxydhydrat besteht, das kolloides Palladium adsorbiert hat.

Hieraus ergeben sich alle Eigenschaften des Kolloids, von denen nur zwei hervorgehoben werden sollen:

Einmal ist das Kolloid gegen Säuren fast unempfindlich; es gelang, mehr als das gleiche Volumen konzentrierte Salzsäure zu den Systemen hinzuzufügen, ohne daß Koagulation eintrat. Das ist

¹⁾ Vgl. Anm. zur I. Mitteilung.

²⁾ Vgl. I—V. Mitteilung, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **162** (1927), 87, 101; **164** (1927), 274, 281, 287.

³⁾ Zur Nomenklatur vgl. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **160** (1927), 28.

nicht weiter erstaunlich, wenn man bedenkt, daß die Elektrolyt-empfindlichkeit eines derartigen Systems nur durch die Eigenschaften des Schutzkolloids (hier: Titan-(4)-oxyd) bedingt ist. Salpetersäure dagegen löst naturgemäß das Palladium auf; selbst die salzsauren Systeme, die längere Zeit mit der Luft in Berührung gewesen waren, hellten sich auf, was auf der bereits von CAMILLE MATIGNON¹⁾ untersuchten Löslichkeit des Palladiums in Salzsäure bei Luftzutritt beruht.

Zum andern ist das Verhalten der Kolloide bei der Dialyse von einigem Interesse. Dialysiert wurde in SCHLEICHER und SCHÜLLschen Dialysierhülsen, das Außenwasser wurde anfangs zweimal, später einmal täglich erneuert. Bei neun Versuchen, bei denen das (ursprüngliche) Molverhältnis $\text{Pd}^{++}:\text{Ti}^{+++}$ in weiten Grenzen (von 1:32,8 bis 1:1,82) schwankte, war nach etwa 10—12 Tagen das System gallertartig erstarrt. Die Dialysierhülse ließ sich umdrehen, ohne daß etwas herausfloß. Bemerkenswert ist, daß die Gallerten bei weiter fortgesetzter Dialyse noch Cl-Ionen abgaben. Die Gallerten ließen sich mit reinem Wasser nicht peptisieren, wohl aber gelang dies, wenn erst kurz mit konzentrierter Salzsäure überspült und dann mit Wasser behandelt wurde. Der Gehalt an Trockensubstanz betrug etwa 1 %.

Hier sei noch die Beobachtung angeführt, die an zwei undialysierten Palladiumtitanpurpuren von ähnlicher Zusammensetzung wie die der oben geschilderten gemacht wurde. Einige Zeit nach dem Einschmelzen in Glasröhrchen erstarrten beide zu einer Gallerte, die sich durch bloßes Schütteln wieder verflüssigen ließ, um dann nach einer gewissen Zeit wieder fest zu werden, worauf sich das Spiel wieder und wieder wiederholen ließ.

Diese Erscheinung, die man mit Thixotropie bezeichnet hat, ist erstmalig von Fräulein E. SCHALEK und A. SZEGVARY beschrieben²⁾ und bisher am Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SnO_2 , Sc_2O_3 und ZrO_2 beobachtet und untersucht worden.³⁻⁶⁾ Hinzu kommt nun noch TiO_2 , das ja zu den genannten Verbindungen in naher Beziehung steht. In allerjüngster Zeit berichtet J. JOACHIMS über freiwillige Struktur-bildung und Thixotropie bei frischen V_2O_5 -Solen.⁷⁾

¹⁾ *Compt. rend.* **134** (1927).

²⁾ *Koll.-Z.* **32** (1923), 318.

³⁾ E. SCHALEK u. A. SZEGVARY, *Koll.-Z.* **33** (1923), 326.

⁴⁾ H. FREUNDLICH u. A. ROSENTHAL, *Koll.-Z.* **37** (1925), 129.

⁵⁾ H. FREUNDLICH u. A. ROSENTHAL, *Z. phys. Chem.* **121** (1926), 463—483.

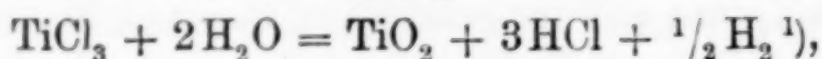
⁶⁾ H. FREUNDLICH u. L. BIRCUMSHAW, *Koll.-Z.* **40** (1926), 19.

⁷⁾ *Koll. Z.* **61** (1927), 215.

Die Bildung des Kolloids erfolgt nach der Gleichung:



die experimentell folgendermaßen sichergestellt wurde: Titan-(3)-chlorid zersetzt sich in saurer Lösung bei Gegenwart von Palladium als Katalysator nach der Gleichung:



wobei also auf 1 Molekül Titan-(3)-chlorid $\frac{1}{2}$ Molekül Wasserstoff frei wird. Bei Gegenwart von Palladium-(2)-chlorid wurde aber weniger Wasserstoff entwickelt, als der angewandten Menge Titan-(3)-chlorid entsprach, und zwar genau so viel weniger, wie zur Reduktion des Palladium-(2)-Ions zu metallischem Palladium erforderlich war. Als Beispiel sei folgender Versuch angeführt:

Angewandt: 0,001625 Mole TiCl_3

Gefunden: 0,001487 Atome H

Differenz: 0,000138.

0,000138 Mole TiCl_3 entwickelten also keinen Wasserstoff. Zweiwertiges Palladium war in einer Menge von 0,0000675 Molen vorhanden. Zur Reduktion zu metallischem Palladium wäre also die doppelte Anzahl Moleküle Titan-(3)-chlorid = 0,000135 Mole erforderlich gewesen. Innerhalb der Fehlergrenze, die natürlich bei derartig kleinen Mengen recht groß ist, stimmt diese Zahl mit der als Differenz gefundenen recht gut überein.

Dieser exakte Beweis beim Palladium durchs Experiment dürfte auch für die Kolloidsynthesen der übrigen Metalle mit Titan-(3)-chlorid von Bedeutung sein. Die folgenden 6 Gleichungen dürften dann durch Analogieschluß sichergestellt sein:



¹⁾ H. WEITHASE, Diss. Jena, 1927.

Jena, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. November 1927.

Die Spaltung eines Absorptionsstreifens, der als dem Praseodym und Neodym gemeinsam angesehen wurde.

VON LORENZO FERNANDES.

Mit einer Tafel.

Seit dem Jahre 1885, in dem es AUER VON WELSBACH gelang, das alte Didym zu spalten, beobachteten die zahlreichen Experimentatoren, die das Absorptionsspektrum der beiden neuen Elemente prüften, wie die praseodymischen und neodymischen Ionen beide in der blauen Gegend einen Absorptionsstreifen darstellten mit der Wellenlänge μ 469.

Das Material, das in den ersten Zeiten zur spektroskopischen Prüfung diente, war im allgemeinen ziemlich unrein und man schrieb deshalb dieses Zusammentreffen der Unreinheit des Materials zu.

DEMARÇAY¹⁾ jedoch schloß, nachdem er Neodym erhalten hatte, das keinen weiteren Absorptionsstreifen des Praseodyms aufwies, daß die λ 469 nicht dem Praseodym zugehört, und nach neuen Untersuchungen gibt er zu, daß sie einem neuen Elemente zukäme.

Auch AUER VON WELSBACH²⁾ und URBAIN³⁾ erklären die Tatsache, daß ein Absorptionsstreifen des Praseodyms genau mit einem solchen des Neodyms zusammenfalle, als ein Indicium der nicht elementaren Natur beider Elemente. Analoge Hypothesen äußerten KRUSS und NILSON⁴⁾ und BOEHM⁵⁾, um dieses Zusammenfallen zu erklären.

Die Autoren jedoch, die in jüngerer Zeit erheblich reinere Produkte prüften, welche zudem, ohne die relative Intensität der verschiedenen Streifen zu ändern, zahlreichen Fraktionierungen widerstanden hatten, verwarfen diese Hypothese und neigten dazu, die Möglichkeit eines Zusammentreffens oder die Übereinanderlage zweier sehr naher Streifen in Betracht zu ziehen.

¹⁾ *Compt. rend.* 104 (1887), 580.

²⁾ *Sitzber. Kais. Akad. Wiss. Wien* 112 (1903).

³⁾ *Ann. chim. phys.* 19 (1909), 184.

⁴⁾ *Ber.* 20 (1887), 2134.

⁵⁾ Darstellung der seltenen Erden 1905.

Auch die moderneren Arbeiten, wie die von SPENCER, LEWY und MELLOR betrachten den Streifen 469 als „dem Praseodym und Neodym gemeinsam“.

Jedoch das Vorhandensein eines gemeinsamen Streifens für zwei verschiedene Ionen war nicht sehr wahrscheinlich, weil es sich dabei vielleicht um einen einzigartigen solchen Fall gehandelt hätte. Wenn man andererseits auch zugab, daß die beiden Streifen verschiedene Wellenlängen hätten, so mußten diese so nahe aneinanderliegen, daß die Spaltung nur ziemlich schwierig gelingen konnte. Wenn man die Lösungen der beiden Salze verdünnt, so verengt sich anfangs der Absorptionsstreifen ein wenig, wird dann aber immer mehr abgetönt, bis er, bei starker Verdünnung, ein leichter Schatten wird.

Auch für den Fall erheblich verdünnter Lösungen ergibt sich, daß, wenn die Intensität auch gering ist, die Breite des Streifens immer nur so groß ist, daß es unmöglich ist, einen Unterschied in der Wellenlänge für die beiden verschiedenen Elemente festzustellen.

Um jedoch eine größere Schärfe des Streifens zu erlangen, habe ich zur Absorption mit kristallinen Plättchen gegriffen, die bekanntlich ein erheblich klareres Spektrum ergeben als jenes der Lösungen.

Schon DIMMER¹⁾ hatte die Absorption des Doppelnitrats mit Ammonium im kristallinen Zustande beobachtet und DUFET²⁾ diejenige der Sulfate, aber der erste dieser Autoren hatte sich einer zu starken Dicke bedient und somit Streifen erhalten von einer Breite, die jener der Lösungen vergleichbar war. Der zweite hingegen hatte sich eines nicht genügend reinen Materials bedient, um mit seinen Ergebnissen das gegenwärtige Problem lösen zu können.

Die Beobachtung der Sulfatkristalle des Neodyms und Praseodyms in sehr reinem Zustande, die mit den in einer vorausgegangenen Abhandlung³⁾ beschriebenen Methoden erhalten wurden, und die Ablesung der Wellenlängen der Absorptionsstreifen wurde mit einem großen Spektrographen von HILGER mit konstantem Ausschlag und direkter Eichung vorgenommen.

Als experimentelle Anordnung hat mir diejenige gedient, die ich gegenwärtig für Untersuchungen über Kristalle der seltenen Erden in dem physikalischen Laboratorium von Arcetri von Fräulein Prof. BRUNETTI gebraucht wird, der ich herzlich hierfür danke.

¹⁾ *Sb. W.* 1897.

²⁾ *Bull. Soc. Min.* 24 (1900), 323.

³⁾ ROLLA u. FERNANDES, *Gaz. Chim. Ital.* 56 (1926), 688.

Unter diesen Bedingungen spaltet sich der Streifen 469 in ein Doppel von intensiven und schattierten Streifen, nämlich in zwei intensive Streifen und einen schwachen; das Neodym hingegen ergibt einen sehr intensiven und deutlichen Streifen und einen weiteren von einer erheblich geringeren Intensität. Unter diesen Bedingungen erscheinen sodann in dem Blau andere Streifen von größerer Wellenlänge.

Die Kristalle, die durch langsame Verdampfung der neutralen Sulfatlösungen hergestellt waren, wurden durch eine Dicke von ungefähr einem Millimeter in natürlichem Zustande beobachtet, jedoch nach allen Richtungen hin, da sie polychroitisch sind.

Für den Fall des Praseodyms benutzte ich, da man auch mit kleinen Dicken des Kristalls sehr intensive Streifen erhielt, eine feste Lösung Praseodymsulfats in Lanthansulfat, die, wie man weiß, kein Absorptionsspektrum in der sichtbaren Zone ergibt.

Das Licht einer starken Glühlichtlampe wurde auf den Kristall konzentriert und sodann mittels einer Linse auf die Spaltung des Spektrographen projiziert.

In der Fig. 1, Taf. 3 bringe ich die Bilder des Absorptionsspektrums der Lösungen der beiden Sulfate des Neodyms und des Praseodyms, aus denen das Zusammenfallen des Streifens 469 hervorgeht.

Die Fig. 2, Taf. 3 hingegen bringt das Absorptionsspektrum der Kristalle, wo der Streifen 469 in mehrere Streifen gespalten ist, deren Wellenlänge kein Zusammenfallen darstellt.

Tabelle 1.

$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$			$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$		
z	λ	Intensität	z	λ	Intensität
1	4862	schwach	1	4773	sehr intensiv, abgetönt
2	4833	sehr intensiv	2	4765	intensiv
3	4821	„ „	3	4744	schwach
4	4732	schwach	4	4730	„
	4723				
5	4719	„	5	4714	„
6	4705	sehr intensiv	6	4698	sehr intensiv und klar
7	4671	intensiv	7	4673	intensiv
8	4653	schwach		4660	sehr schwach
				4645	„ „
				4630	„ „
				4607	„ „
				4588	„ „
				4574	„ „
				4559	„ „

In der vorstehenden Tabelle 1 bringe ich die Werte dieser Wellenlängen, die ich durch zahlreiche Ablesungen für die ganze Region des Indigoblau erhalten habe; die laufenden Nummern beziehen sich auf diejenigen, die in den Photographien angegeben sind.

Zum Zwecke endlich, eine bessere Definition der einzelnen Linien zu erhalten und somit eine klarere Spaltung der nächstliegenden, habe ich die Beobachtung bei niedriger Temperatur wiederholt.

Als erster hat BECQUEREL beobachtet, wie die Absorptionsstreifen der festen und flüssigen Körper die größte Feinheit und Klarheit bei der Temperatur zeigen, die der flüssigen Luft naheliegt, und in neuerer Zeit hat HERTZFELD das Phänomen erklärt.

Auch in unserem Falle wurden bei niedriger Temperatur klare und feine Linien erhalten (vgl. Fig. 3, Taf. 3) und außer einer bemerkenswerten Verschiedenheit der Intensität konnte man erhebliche Verschiedenheiten an der Wellenlänge feststellen.

Tabelle 2.

$\text{Pr}_2(\text{SO}_4) \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$			$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$		
α	λ	Intensität	α	λ	Intensität
1	4842	schwach	1	4776	klar intensiv
2	4833	sehr intensiv	2	4771	" "
	4821		3	4762	
3	4732	intensiv	4	4759	mittel
4	4723	"	5	4746	mittel
	4719		6	4730	"
5	4705	sehr intensiv	7	4714	"
6	4740	schwach	8	4698	sehr intensiv
7	4671	sehr intensiv	9	4673	intensiv
8	4652	intensiv	10	4660	schwach
9	4641	schwach	11	4650	"
			12	4640	"
			13	4634	"
			14	4627	"
			15	4607	"
			16	4588	"
				4560	intensiv

Zur Beobachtung wurden die Kristalle von einer metallischen Armatur gehalten und in ein Reagenzglas von DEWAR eingeführt, das nicht versilbert war; sie wurden jedoch nicht völlig in die

flüssige Luft eingetaucht, um einerseits Absorptionsstreifen des Sauerstoffs zu vermeiden, andererseits, um die Leuchtkraft nicht übermäßig herabzusetzen. Unter diesen Bedingungen also war die Temperatur der Kristalle nicht genau diejenige der flüssigen Luft, doch hatte sie nur einen kleinen Unterschied davon.

In der vorstehenden Tabelle 2 sind die Werte der Wellenlängen der Absorptionslinien der Sulfate des Praseodyms und Neodyms dargestellt, die unter diesen Bedingungen beobachtet wurden.

Florenz, *Istituto di chimica generale della R. Università.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Dezember 1927.

Über die Mischungslücke in flüssigen Eisen-Kupferlegierungen.

Von A. MÜLLER.

Zu der Erwiderung von Herrn R. RUER¹⁾ möchte ich folgendes bemerken:

Für die Behauptung von Herrn RUER, daß meine Schmelzen unreiner waren als die seinen, fehlt eine Begründung; sie stützt sich lediglich auf den Umstand, daß meine Ergebnisse nicht in den Rahmen seiner Vorstellung hineinpassen.

Auf Einzelheiten der Beweisführung von Herrn RUER versage ich mir, einzugehen, da hierdurch der strittige Fall nicht geklärt wird.

Meine Auslegung der Arbeiten über das System Eisen-Kupfer hat den Vorteil, daß sie mit der Phasenregel übereinstimmt. Außerdem stehe ich mit meiner Ansicht nicht alleine. Schon vor mir hat bereits F. OSTERMANN²⁾ aus den Versuchen von RUER und GOERENS³⁾ auf eine untere kritische Temperatur von 1470° geschlossen. Diese Arbeit scheint Herrn RUER bei seiner Erwiderung an WEVER und REINECKEN⁴⁾ nicht bekannt gewesen zu sein.

Gleichzeitig mit der meinen ist ferner eine Arbeit von O. REULEAUX⁵⁾ erschienen, in der es bei der Besprechung des binären Systems Eisen-Kupfer heißt: „In kritischer Würdigung der Arbeit von SAHMEN, RUER und FICK und RUER und GOERENS bin ich auf Grund einiger Stichversuche zu der Überzeugung gekommen, daß eine Mischungslücke im flüssigen Zustande zwar vorhanden ist, sich aber vor der Erstarrung schon wieder geschlossen hat“.

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **164** (1927), 366.

²⁾ *Z. f. Metallkunde* **17** (1925), 278.

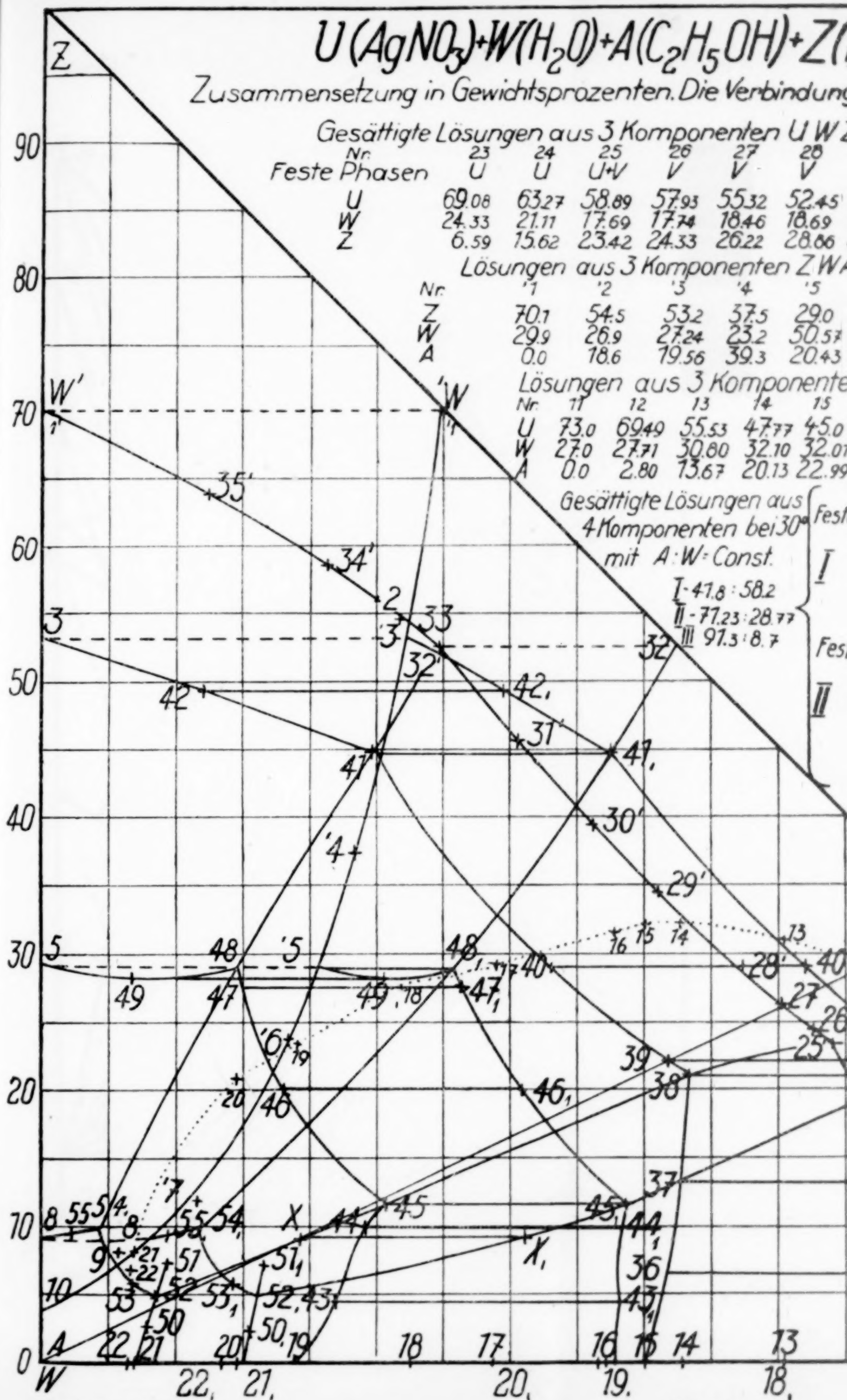
³⁾ *Ferrum* **14** (1916/17), 49.

⁴⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **153** (1926), 260.

⁵⁾ *Metall und Erz*, **24** (1927), 99,

*Düsseldorf, Kaiser-Wilhelm - Institut für Eisenforschung,
September 1927.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Dezember 1927.



W. N. LODOČNIKOW

Fig. 14

$$z(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 200, 1\% = 2\text{mm.}$$

$$\text{ing V-AgNH}_4(\text{NO}_3)_2 = 68\%\text{AgNO}_3 + 32\%\text{NH}_4\text{NO}_3$$

NZ bei 30

	29	30	31	32	33	34	35
	V	V	V	V+Z	Z	Z	Z
45	45.85	47.09	35.62	29.76	27.75	21.31	12.51
9	19.68	19.31	18.94	17.74	18.13	20.05	23.90
36	34.47	39.60	45.44	52.50	54.12	58.64	63.59

WA, gesättigt an Z bei 30°

	6	7	8	9	10
0	23.2	11.9	9.0	8.0	3.6
57	18.3	11.6	7.92	5.8	0.0
43	58.5	76.5	83.08	86.2	96.4

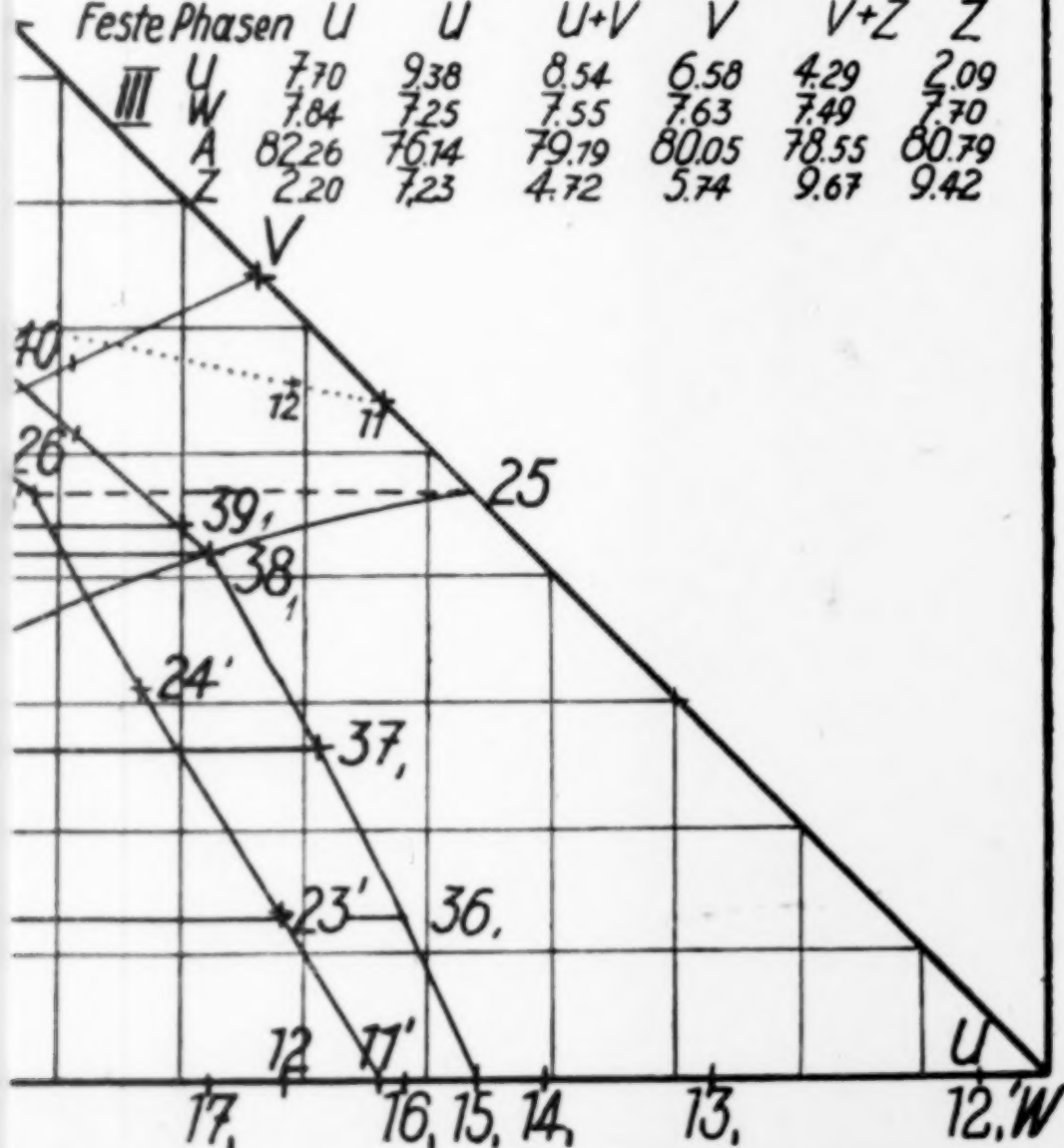
nten UWA, gesättigt an U bei 30°

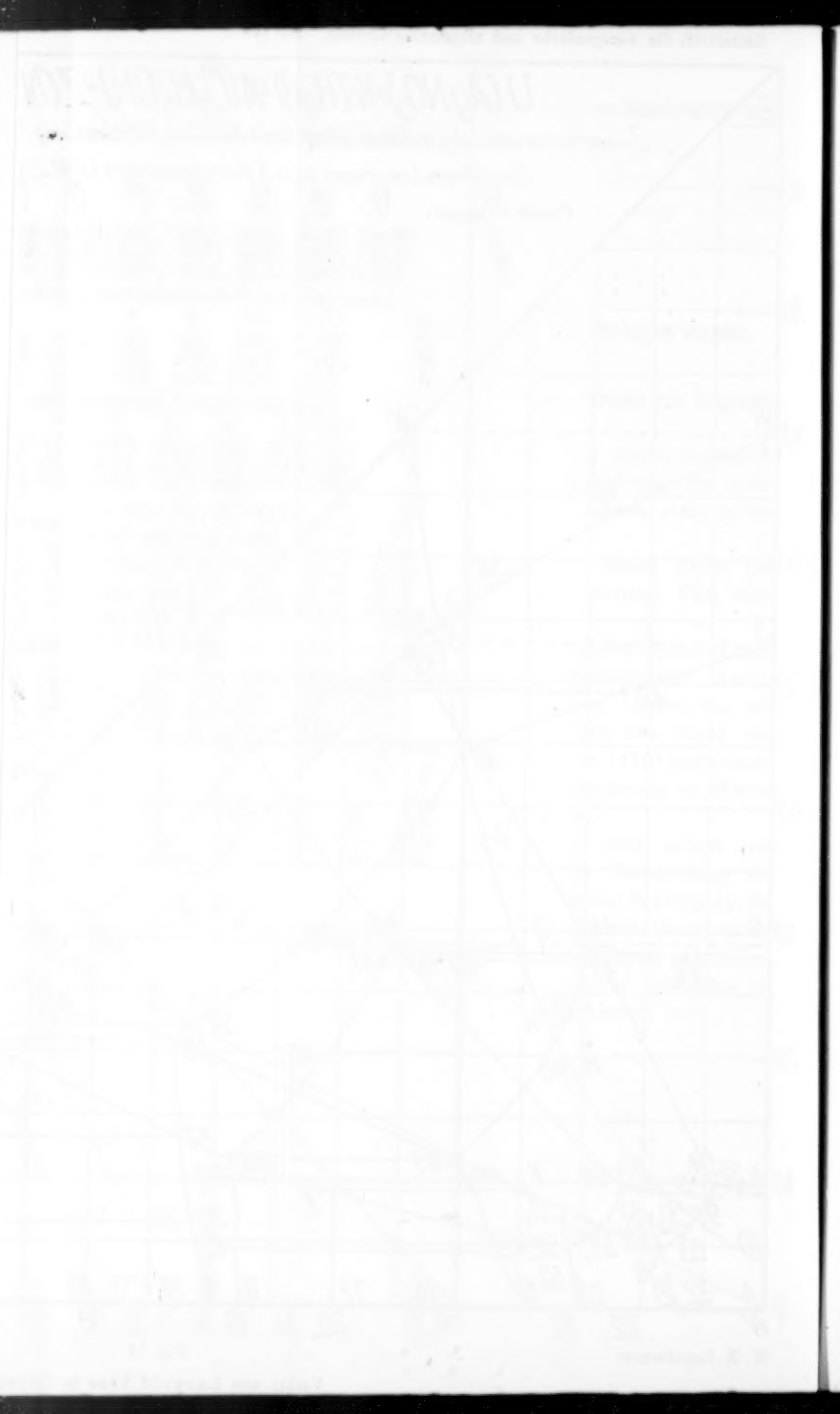
	15	17	18	19	20	21	22
5.0	42.75	33.79	27.55	19.0	14.66	7.0	6.63
2.07	31.40	28.95	27.91	23.3	20.92	8.09	6.84
1.99	25.85	37.26	44.54	57.7	64.42	84.91	86.54

Nr.	36	37	38	39	40	41	42
Feste Phasen U	U	U	U+V	V	V	V+Z	Z
U	46.65	47.69	48.41	46.71	37.68	24.88	12.12
W	27.32	22.76	17.82	18.17	19.35	17.72	22.48
A	19.62	16.37	12.80	13.05	13.90	12.72	16.15
Z	6.41	13.18	20.97	22.07	29.07	44.68	49.25
Nr.	43	44	45	46	47	48	49

Nr.	50	51	52	53	54	55
Feste Phasen U	U	U	U+V	V	V+Z	Z
U	22.14	24.28	25.59	18.01	14.84	14.65
W	21.15	18.94	18.07	17.79	16.56	16.25
A	52.35	46.88	44.73	44.06	41.01	40.23
Z	4.36	9.90	11.61	20.14	27.59	28.87
Nr.	50	51	52	53	54	55

Nr.	50	51	52	53	54	55
Feste Phasen U	U	U	U+V	V	V+Z	Z
U	7.70	9.38	8.54	6.58	4.29	2.09
W	7.84	7.25	7.55	7.63	7.49	7.70
A	82.26	76.14	79.79	80.05	78.55	80.79
Z	2.20	7.23	4.72	5.74	9.67	9.42
Nr.	50	51	52	53	54	55





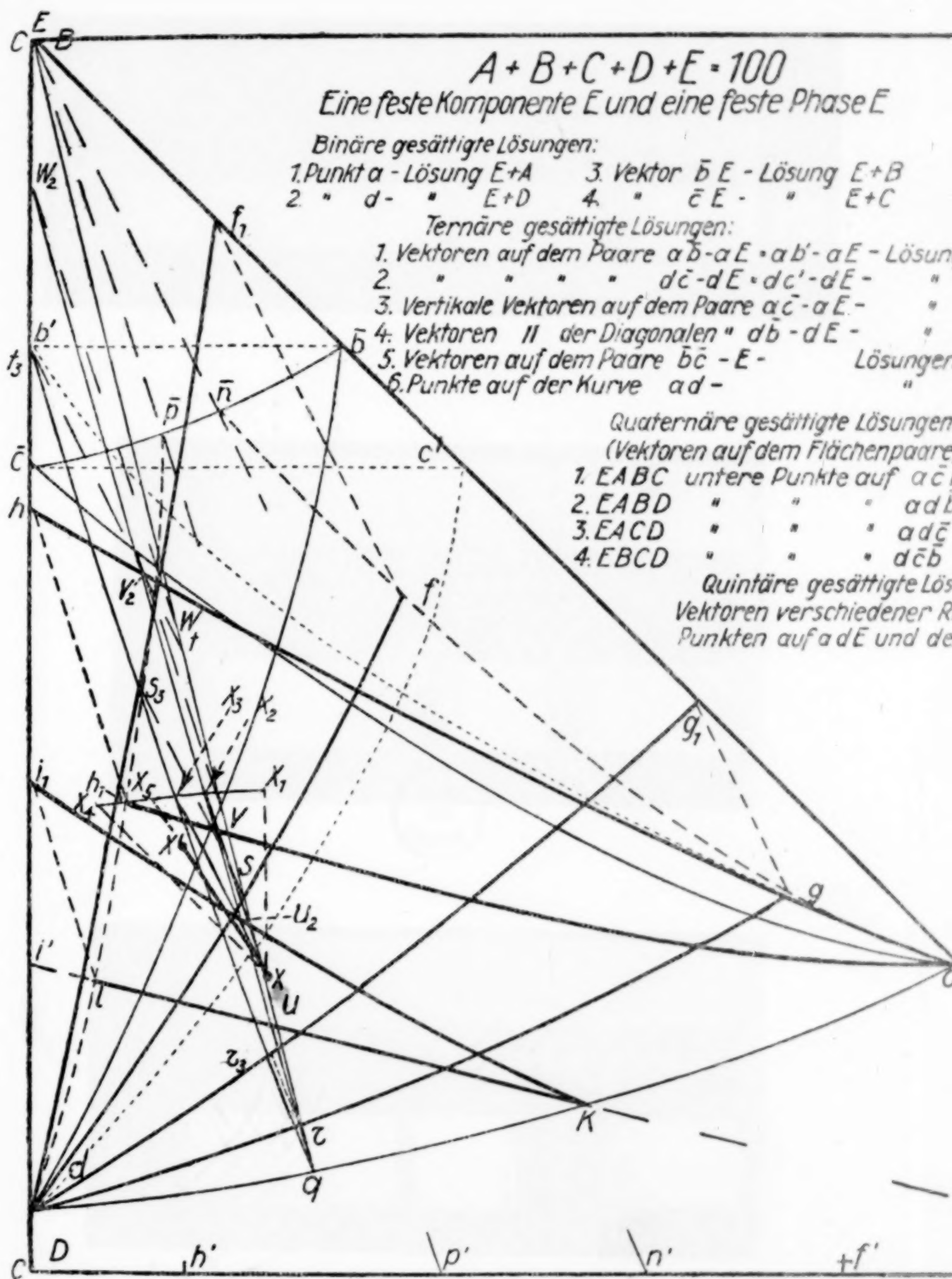


Fig. 26

W. N. LODOČNIKOW

Verlag von Leopold Voss in Leipzig

sungen $E+A+B$
 " $E+C+D$
 " $E+A+C$
 " $E+B+D$
 gen $E+B+C$
 $E+A+D$

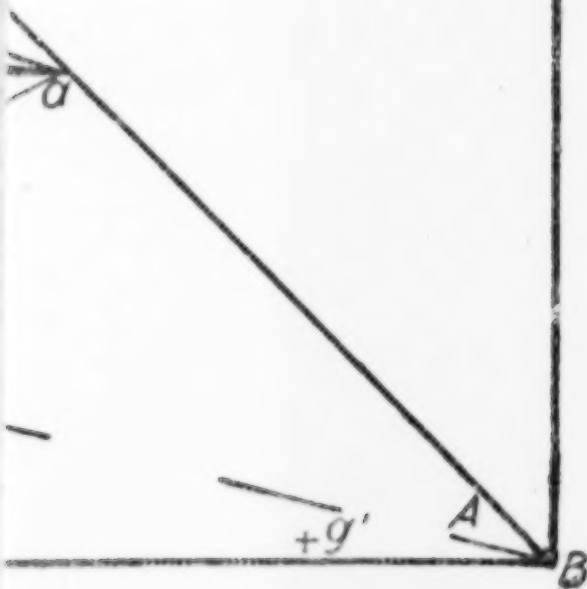
gen.

are)

$\bar{c}\bar{b}$ obere auf aE
 $d\bar{b}$ " " adE
 $d\bar{c}$ " " adE
 $\bar{c}\bar{b}$ " " dE

Lösungen:

Richtungen mit den oberen
 den unteren auf $a\bar{b}\bar{c}d$.





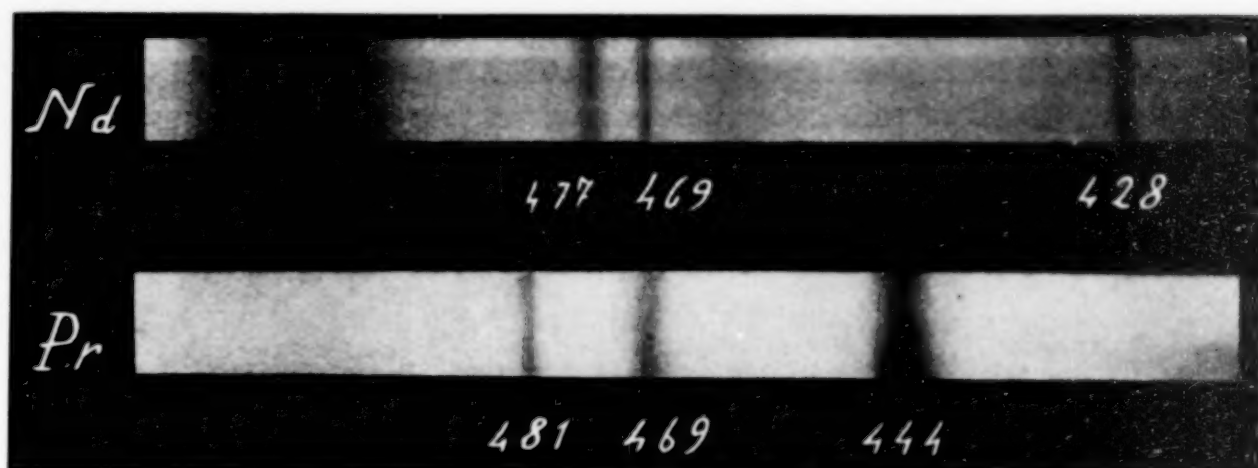


Fig. 1.

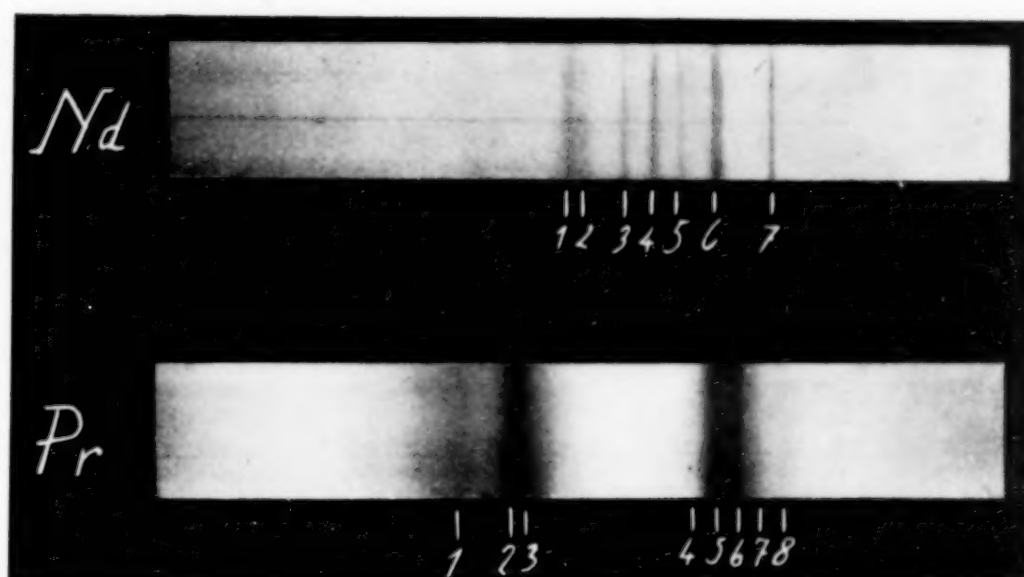


Fig. 2.

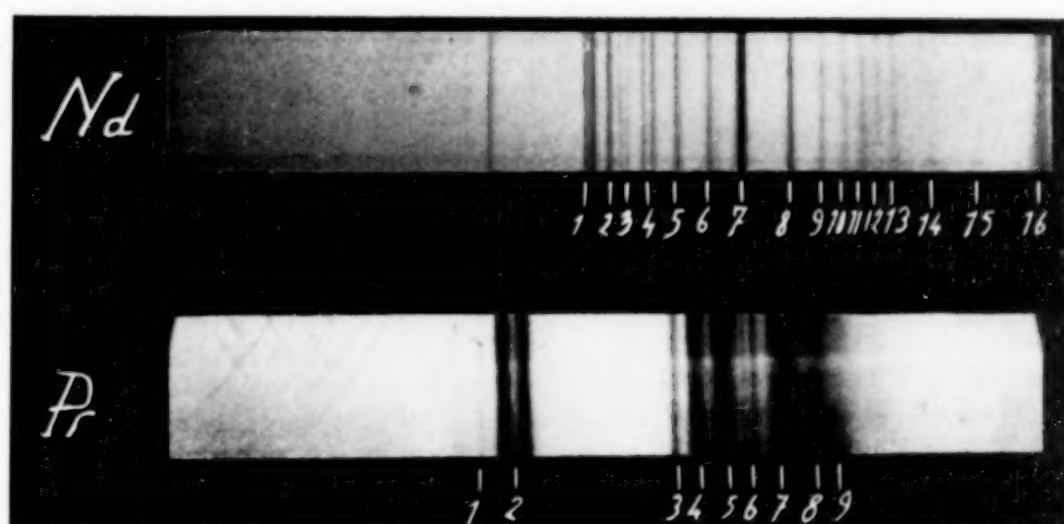


Fig. 3.

LORENZO FERNANDES

Verlag von Leopold Voss in Leipzig



Über Ferriacetate.¹⁾

Von ALFONS KRAUSE.

Mit einer Figur im Text.

I.

Die Ferriacetate sind nach WEINLAND und GUSSMANN²⁾ Abkömmlinge einer Hexaacetatotriferribase $\left[\text{Fe}_3 \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3\text{COO})_6 \\ (\text{OH})_3 \end{smallmatrix} \right]$, und zwar konnten sie das Mono- und das Biacetat $\left(\left[\text{Fe}_3 \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3\text{COO})_6 \\ (\text{OH})_2 \end{smallmatrix} \right] \text{CH}_3\text{COO} \right)$ und $\left[\text{Fe}_3 \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3\text{COO})_6 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right] (\text{CH}_3\text{COO})_2$ darstellen, während das Triacetat, das MAYER³⁾, REINITZER⁴⁾ und HERZ⁵⁾ isoliert haben wollen, in keinem Falle erhalten werden konnte. Bei der Durchsicht der Arbeiten WEINLAND's und GUSSMANN's ergibt sich, daß außer diesen Verbindungen, in welchen das Verhältnis Fe/CH₃COO eine ganze Zahl ist, des öfteren auch Körper mit nicht ganzzahligen Verhältnissen erhalten wurden, z. B. 3:6,9; 3:7,4; 3:7,8; 3:8,2. Damit scheint die Zusammensetzung des ROSENHEIM'schen⁶⁾ Ferriacetats $\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_5\text{OH}$ erklärt, wobei $\text{Fe}/\text{CH}_3\text{COO} = 2:5$ bzw. 3:7,5 beträgt.

Sämtliche von den zitierten Autoren gemachten Beobachtungen sprechen dafür, daß man es bei der Bildung der Ferriacetate nicht allein mit chemischen Kräften, die sich in der Bildung normaler Salze äußern, zu tun hat, sondern daß hier auch Adsorptionserscheinungen auftreten. Auf die kolloiden Eigenschaften machte zuerst A. GALECKI⁷⁾ aufmerksam. Zum ersten Male erhielt auch er,

¹⁾ Vgl. A. KRAUSE, *Bull. de l'Acad. Pol. des Sciences*. A, S. 237 (1927).

²⁾ R. F. WEINLAND und E. GUSSMANN, *Ber.* 42 (1909), 3881; *Z. anorg. Chem.* 66 (1910), 157.

³⁾ E. MAYER, *Neues Jahrb. d. Pharm.* 6 (1857), 185.

⁴⁾ REINITZER, *Monatsh.* 3 256.

⁵⁾ W. HERZ, *Z. anorg. Chem.* 20 (1899), 16; vgl. E. MÜLLER, *Das Eisen*. Dresden 1917.

⁶⁾ A. ROSENHEIM und A. MÜLLER, *Z. anorg. Chem.* 39 (1904), 177.

⁷⁾ A. GALECKI, *Bull. de l'Acad. des Sciences de Crac.* S. 573 (1913).

unter Beachtung einer bestimmten Essigsäurekonzentration, das Triacetat $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{CH}_3\text{COO})_3$. Weiterhin zeigte er, daß die wäßrigen Lösungen der drei Ferriacetate, des Mono-, Bi- und Triacetats, die die Eigenschaften von Elektrolyten besitzen, sich wie typisch kolloide Lösungen verhielten. Ihre kolloide Phase ist elektropositiv geladen. Das Monoacetat hat die größten, das Triacetat die verhältnismäßig kleinsten Teilchen und ist dementsprechend auch am wenigstens beständig. Die Zusammensetzung der kolloiden Phase der Ferriacetate, d. h. der durch Elektrolytkoagulation erhaltenen Körper, entspricht etwa einem Verhältnis $\text{Fe}/\text{CH}_3\text{COO} = 3:1$.

Demnach ist es verständlich, daß je nach den Versuchsbedingungen zwischen Mono- und Triacetat Körper existenzfähig sind, deren Zusammensetzung ($\text{Fe}/\text{CH}_3\text{COO}$) zwischen 3:7 und 3:9 schwankt. Außer diesen elektrolytischen Ferriacetaten existieren typisch kolloide Körper, wie z. B. das oben erwähnte von der Zusammensetzung $\text{Fe}/\text{CH}_3\text{COO} = 3:1$. Jedoch ist über das Existenzgebiet und die Bildungsbedingungen der Ferriacetate, sowohl der Elektrolyte als auch der Kolloide, nichts Näheres bekannt. Die Unkenntnis dieser Bedingungen hat offenbar des öfteren manchen Forschern gewisse Schwierigkeiten bei der Darstellung des Mono-, Bi- und Triacetats geboten. Um die Ferriacetate besser zu charakterisieren wurden Gleichgewichtsbestimmungen im System Ferrihydrogel¹⁾/Essigsäure bei 20° C ausgeführt, welche zeigten, daß man es dabei mit einer typisch verzögerten Reaktion²⁾ zu tun hat, bei welcher Chemosorption, Adsorption, Absorption, Peptisation und chemische Reaktion aufeinanderfolgen.

II. Experimenteller Teil.

1. Die analytischen Methoden.

Bei den folgenden Untersuchungen des Systems Ferrihydrogel/Essigsäure bot die Bestimmung des Eisens keine Schwierigkeiten. Die Bestimmung der Essigsäure nach der indirekten Methode³⁾ ergab nur in Fällen von elektrolytischen Ferriacetaten brauchbare Werte⁴⁾, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist. Dabei wurde

¹⁾ Ferrihydrogel ist die Abkürzung für Ferrihydroxydhydrogel.

²⁾ R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie, Teil I, Leipzig 1925, S. 93.

³⁾ Versetzen mit n/10-NaOH, deren Überschuß zurücktitriert wird; vgl. A. GALECKI, *Chemik Polski* 13 (1913), 289.

⁴⁾ Darauf kommt der Verf. an anderer Stelle noch zurück.

nach dem Vorschlag GALECKI's stets noch Ammoniumsulfat als stark koagulierender Elektrolyt hinzugefügt.

Tabelle 1.

Nr.	Untersuchte Substanz (vgl. Tab. 4 u. 9)	Nach der NaOH-Fällungsmethode gefundene Menge n/10-CH ₃ COOH in cm ³	Nach der Wasserdampf-Destillationsmethode gef. Menge n/10-CH ₃ COOH in cm ³
1	10 cm ³ Sol v. einer Acidität 0,069 n-CH ₃ COOH	7,25	6,9
2	10 cm ³ Sol „ „ „ 0,1115 n- „	11,6	11,15
3	10 cm ³ Sol „ „ „ 0,231 n- „	24,4	23,1
4	10 cm ³ Sol „ „ „ 0,316 n- „	32,7	31,6
5	0,1497 g Ferriacetat CH ₃ COO/Fe = 0,9 : 3	4,9	4,5
6	0,2252 g „ „ = 2,3 : 3	12,85	12,7
7	0,1867 g „ „ = 2,7 : 3	11,45	11,35
8	0,2191 g „ „ = 7 : 3	22,7	22,5
9	0,2144 g „ „ = 7,71 : 3	23,45	23,25

Demgemäß wurden sämtliche Essigsäurebestimmungen nach der direkten Methode ausgeführt, die darauf beruht, daß man die zu untersuchende Substanz mit 10 cm³ 10 % iger Phosphorsäure versetzt und darauf etwa 150 cm³ mit Wasserdampf abdestilliert.¹⁾ Das bis zum beginnenden Sieden²⁾ erhitzte Destillat wurde mit n/10-NaOH titriert (Indicator Phenolphthalein). Dabei wird die Bestimmung kleiner Essigsäuremengen (etwa n/1000) ungenau, worauf ich schon früher aufmerksam gemacht habe.³⁾ Eine event. notwendige Korrektur der Werte wird durch folgende Tabelle ermöglicht.

Tabelle 2.

Nr.	Zur Destillation verwendete Menge n/10-CH ₃ COOH in cm ³	Im Destillat gefundene Menge n/10-CH ₃ COOH in cm ³
1	0,75	0,93
2	1,2	1,35
3	4,7	4,8
4	7,1	7,15
5	11,7	11,7
6	23,1	23,1
7	35,25	35,25

¹⁾ Vgl. ABDERHALDEN, Handb. d. Arbeitsmeth. IV, 8, 5, S. 1125 (1924) (K. AMBERGER).

²⁾ Um die anwesende Kohlensäure zu vertreiben.

³⁾ A. KRAUSE, *Roczniki Nauk Rolniczych* 12 (1924), 52.

2. Sorption der Essigsäure durch Ferrihydrogel.

Das für die Versuche verwendete Ferrihydrogel [aus 5% iger Ferrichloridlösung (zur Analyse) durch Fällern mit Ammoniak bei etwa 20° C] wurde nach mehrtägigem Waschen (5—6 Tage), als das Filtrat chlor- und ammoniakfrei geworden war¹⁾, als reines Produkt erhalten mit einem Gehalt an etwa 7,5% Fe_2O_3 . Die Essigsäure (kristallisiert, frei von höheren Homologen) wurde in Form von 0,235 n- und 2,35 n-Lösungen angewandt.

Je 10 g Ferrihydrogel (enth. etwa 7,5% Fe_2O_3) wurde mit verschiedenen, stets wachsenden Mengen 0,235 n-Essigsäure versetzt wonach mit Wasser auf 50 cm³ Gesamtvolumen aufgefüllt wurde. Nach etwa 6 Tage langem Stehen im OSTWALD'schen Thermostaten bei 20° C wurde die feste Phase (Gel) von der flüssigen Phase (Sol, getrennt²⁾) und alsdann der Eisen- und Essigsäuregehalt der beiden Phasen bestimmt. Eine so lange Einwirkungsdauer der Essigsäure auf Ferrihydrogel war, wie ich mich überzeugte, notwendig, da sich das Gleichgewicht langsam einstellt.

Tabelle 3.

Zeit in Tagen	Beim Vermischen von Essigsäure und Ferrihydrogel		
	10 g Hydrogel (enth. ca. 7,5% Fe_2O_3) + 20 cm ³ 0,235 n- CH_3COOH + 30 cm ³ H_2O	10 g Hydrogel (enth. ca. 7,5% Fe_2O_3) + 25 cm ³ 0,235 n- CH_3COOH + 25 cm ³ H_2O	10 g Hydrogel (enth. ca. 7,5% Fe_2O_3) + 30 cm ³ 0,235 n- CH_3COOH + 20 cm ³ H_2O
	betrug die peptisierte Menge Fe_2O_3 in der Lösung:		
1	0,051 %	0,080 %	0,126 %
3	0,191	—	0,507
6	0,644	—	0,950
7	0,654	0,850	0,942
30	—	0,892	—

Bei der Bestimmung der Essigsäure im Sol und im Gel mußte eine event. Korrektur nach Tabelle 2 berücksichtigt werden. Im

¹⁾ Die völlige Entfernung des Ammoniaks aus dem negativ geladenen Ferrihydrogel ist sehr schwierig; das Ferrihydrogel enthielt jedoch in keinem Falle mehr als 0,005 % NH_3 . Vgl. O. HAHN, *Ber.* 59 (1926), 2014 (Adsorptionsregel).

²⁾ Die Trennung des Sols vom Gel erfolgte durch Zentrifugieren (10000 Umdrehungen in der Minute). Bei einer größeren Gelmenge konnte man durch Filtration ein vollkommen klares Sol herstellen, indem man zuvor auf ein gewöhnliches Papierfilter (SCHLEICHER u. SCHÜLL, Nr. 597) eine gewisse Menge des betreffenden Gels brachte. Diese Art Ultrafiltration war sogar etwas wirksamer als das Zentrifugieren. Die Unterschiede waren jedoch unbedeutend.

Sol mußte die event. peptisierte Fe_2O_3 -Menge in Betracht gezogen werden, um die tatsächlich vorhandene Menge des Adsorbens zu bestimmen. Aus der Analyse der Hydrosole wurde die Zusammensetzung der Bodenkörper (Gele) berechnet. Zur Bestätigung dieser Werte wurden auch die Bodenkörper selbst analysiert, wobei der im feuchten Zustande zur Analyse genommene (abgesogene) Niederschlag eine gewisse Menge Sol mit einem bestimmten Essigsäuregehalt enthielt, der in Abrechnung zu bringen war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Es wurden zu 10 g Hydrogel (enth. 0,757 % Fe_2O_3) cm^3 CH_3COOH hinzu- gefügt	Bei Einwirkung auf Ferrihydrogel bei 20° C wurden Hydrosole und Hydrogele von folgender Zusammensetzung erhalten:							
	Analyse der Hydrosole					Anal. d. Hydrogele		
	Solacidität $\text{n-CH}_3\text{COOH}$	Peptisierte Menge Eisen in Vol.-Proz. Fe_2O_3	Bleibende Gelmenge in g	Vom Gel sor- bierte Menge CH_3COOH in cm^3 n/10	Daraus be- rechn. Verh. $\text{CH}_3\text{COO/Fe}$ im Gel	Proz.-Gehalt Fe	Proz.-Gehalt CH_3COO	Verhältnis $\text{CH}_3\text{COO/Fe}$
1 cm^3 — 0,235 n	0,0	0,0	0,7570	2,35	0,075 : 3	8,50	0,22	0,075 : 3
2,5 cm^3 — „	0,0	Spuren	0,7534	5,9	0,188 : 3	8,06	0,52	0,18 : 3
5 cm^3 — „	0,0055	0,018	0,7462	8,5	0,27 : 3	8,66	0,84	0,27 : 3
7 cm^3 — „	0,0080	0,022	0,7448	11,75	0,38 : 3	9,08	1,20	0,38 : 3
8 cm^3 — „	0,0110	0,030	0,7390	12,3	0,40 : 3	11,49	1,86	0,41 : 3
10 cm^3 — „	0,0165	0,032	0,7378	13,75	0,45 : 3	6,99	1,16	0,47 : 3
15 cm^3 — „	0,0350	0,085	0,7060	14,5	0,495 : 3	11,83	2,11	0,505 : 3
20 cm^3 — „	0,0690	0,644	0,3754	6,1	0,39 : 3	23,48	3,00	0,38 : 3
30 cm^3 — „	0,1115	0,960	0,1882	4,4	0,56 : 3	20,31	3,39	0,49 : 3
40 cm^3 — „	0,153	1,080	0,1170	3,35	0,69 : 3	—	—	—
6 cm^3 — 2,35 n	0,232	1,108	0,1005	3,5	0,84 : 3	—	—	—
8 cm^3 — „	0,316	1,152	0,0744	0,8	0,26 : 3	—	—	—

Die Sorption der Essigsäure durch Ferrihydrogel ist abhängig von der Essigsäurekonzentration im Sol¹⁾, jedoch ist der Verlauf der Sorption kein gleichmäßiger, wie eine aus den erhaltenen Werten konstruierte Kurve zeigt.

1. Von A bis B. Hier erfolgt chemische Reaktion auf der Oberfläche der Kolloidteilchen (Chemosorption), der Niederschlag selbst dagegen unterliegt keiner Veränderung.

¹⁾ Die „aktive“ Essigsäurekonzentration im Sol ist selbstverständlich kleiner als hier angenommen wurde. Die vom peptisierten Ferriacetat sorbierte Essigsäuremenge ist jedoch verhältnismäßig nicht groß, wie aus verschiedenen Beobachtungen (Sol-Trockenrückstand, Oberflächenspannung) gefolgert werden konnte, so daß die Sorptionskurve eine geringe Verschiebung, jedoch keine grundsätzliche Änderung erfahren würde.

2. Von *B* bis *C* verläuft die Kurve gemäß der Exponentialgleichung $K(y-0,063) = x \cdot d^1$, also nicht wesensgleich der FREUNDLICH'schen Adsorptionsisotherme²⁾, was übrigens vorauszusehen war. Neben chemischer Reaktion und Adsorption treten auch Absorptionserscheinungen hier auf, wofür das sich langsam einstellende Gleichgewicht und die dabei beobachtete Strukturänderung der Gele spricht, wovon weiter unten berichtet werden soll. — In der obigen Gleichung bedeuten:

y das Verh. $\text{CH}_3\text{COO}/\text{Fe}$ der Gele,
x die Normalität der Gesamtessigsäure im Sol,
K und *d* konstante Werte, und zwar ist $K = 10^9$,
 $d = 4 \cdot 10^2$. Einen Vergleich der berechneten mit den experimentell gefundenen Werten zeigt Tabelle 5.

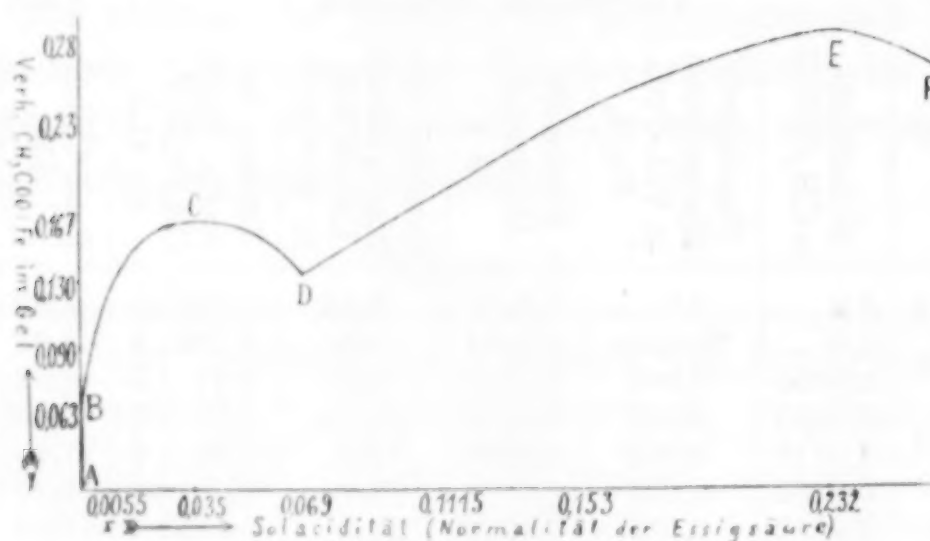


Fig. 1.

Tabelle 5.

<i>x</i>	<i>y</i> experimentell gefunden	<i>y</i> berechnet nach obiger Gleichung
0,0055 n	0,090	0,101
0,0080 n	0,126	0,119
0,0110 n	0,133	0,134
0,0165 n	0,153	0,154
0,0350 n	0,167	0,189

¹⁾ Die Exponentialgleichung scheint in solchen Fällen allgemeinere Bedeutung zu haben, wo neben Adsorption auch chemische Kräfte wirken. Vgl. A. ROSENHEIM u. G. JANDER, *Koll.-Ztschr.* **22** (1918), 23; G. JANDER, *Koll.-Ztschr.* **23** (1918), 122; ROSENHEIM u. E. LOEWENTHAL, *Koll.-Ztschr.* **25** (1919), 53; A. KRAUSE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **148** (1925), 265; *Roczniki Chemji* **6** (1926), 45.

²⁾ H. FREUNDLICH, *Capillarchemie*, Leipzig 1922, S. 151.

3. Von *C* bis *D* haben wir eine „Sorption in konzentrierter Lösung“¹⁾, doch ist das Gebiet der Sorptionsabnahme begrenzt, denn

4. beim weiteren Anwachsen der Essigsäurekonzentration kommen wir wiederum zu einer normalen, zunehmenden Sorption, gleichsam in „verdünnter“ Lösung, die analog wie die vorhergehende nach einem Maximum (Punkt *E*) mit einem Sorptionsabfall endet. Dieser periodische Verlauf mit aufeinanderfolgenden Maxima und Minima ist offenbar aus zwei verschiedenen Systemen zusammengesetzt, die in dem gemeinsamen Punkte *D*, bei einer Acidität von 0,069 n-CH₃COOH zusammentreffen.²⁾ Somit erscheint die Bedeutung dieses Punktes als eine zweifache: 1. Als Endpunkt der Sorptionsisotherme Ferrihydrogel/Essigsäure, und 2. gleichzeitig als Anfangspunkt einer neuen Sorptionsisotherme des Systems basisches Ferriacetat/Essigsäure.

Die bereits früher hervorgehobene, im System Ferrihydrogel, Essigsäure in gewissen Fällen eintretende Zustandsänderung des Sorbens, eine Art Quellung³⁾ nämlich, findet nur dann statt, wenn nach Einstellung des Gleichgewichts ein Teil der Essigsäure im Sol vorhanden ist. Bei totaler Sorption der Essigsäure beobachtet man keine Strukturänderung des Gels. Diese bis zu einer Normalität von 0,035 n-CH₃COOH (im Sol) beobachteten Erscheinungen sprechen dafür, daß hier neben Adsorption und chemischer Reaktion auch Absorption eintritt.⁴⁾ Offenbar ist das eine Vorstufe der Peptisation, denn etwas oberhalb dieser Normalität ist die Peptisation, wenn auch noch nicht vollständig, so doch fast vollendet.⁵⁾

Die von da ab wieder einen größeren Essigsäuregehalt aufweisenden Bodenkörper haben ein anderes, nämlich schlammiges Aussehen (ein weiterer, zu einer gänzlichen Peptisation führender Zerteilungsgrad).

¹⁾ C. G. SCHMIDT, *Z. phys. Chem.* 74 (1910), 687; vgl. auch ABDERHALDEN, *Handbuch d. biol. Arbeitsmeth.* III, B. 3, S. 423 (1926) (A. Fodor).

²⁾ Einen ähnlichen periodischen Sorptionsverlauf beobachtete JANDER im System K₂O—Sb₂O₅; G. JANDER, l. c. S. 136.

³⁾ Die Gele sind ziemlich formbeständig.

⁴⁾ Vermutlich handelt es sich bei den zwischen Ferrihydrogel und Phosphorsäure sich abspielenden Vorgängen um ähnliche Erscheinungen; vgl. WEDEKIND, *Z. anorg. Chem.* 39 (1926), 738.

⁵⁾ Vgl. den nächsten Abschnitt „Über Peptisation“.

3. Die Peptisation des Ferrihydrogels durch Essigsäure.

Sie wird durch folgende Tabelle veranschaulicht.

Tabelle 6.

Zu 10 g Hydrogel (enth. 7,57 % Fe_2O_3) wurde CH_3COOH zugegeben:	Solacidität $n\text{-CH}_3\text{COOH}$	Peptisierte Gel- menge in Vol.-Proz. Fe_2O_3	Menge des bleibenden Gels in g
1 cm ³ 0,235 n	0,0	0,0	0,7570
2,5 cm ³ "	0,0	0,006	0,7534
5 cm ³ "	0,0055	0,018	0,7462
7 cm ³ "	0,0080	0,022	0,7448
8 cm ³ "	0,0110	0,030	0,7390
10 cm ³ "	0,0165	0,032	0,7378
15 cm ³ "	0,0350	0,085	0,7060
20 cm ³ "	0,0690	0,644	0,3754
30 cm ³ "	0,1115	0,960	0,1882
40 cm ³ "	0,153	1,080	0,1170
6 cm ³ 2,35 n	0,232	1,108	0,1005
8 cm ³ "	0,316	1,152	0,0744
10 cm ³ "	0,395	1,194	0,0496
15 cm ³ "	0,596	1,244	0,0209
17,5 cm ³ "	0,696	1,246	0,0197
20 cm ³ "	0,790	1,272	0,0034

Aus den obigen Zahlen ersehen wir, daß

1. bei Zugabe von weniger als 2,5 cm³ 0,235 n- CH_3COOH auf 0,75 g Fe_2O_3 , wobei Totalsorption der Essigsäure stattfindet, keine Peptisation erfolgt.

2. Mit wachsender Konzentration der Essigsäure nimmt die Peptisation zu, jedoch nicht gleichmäßig; sie ist am stärksten von 0,035 n- bis 0,153 n- CH_3COOH . Bei einer Solacidität von 0,79 n wird gänzliche Peptisation erreicht.

Sorption und Peptisation stehen also in gewisser Korrelation zueinander; besonders zeigt sich das bei einer Acidität von 0,069 n- CH_3COOH , wo wir bei einem Sorptionsminimum einen Peptisationssprung konstatieren.

3. Mit zunehmender Peptisation wird die Farbe der Hydrosole dunkler, von gelb bis dunkelrot. Bei einem Gehalt von 0,006 Vol.-% Fe_2O_3 ist das Sol eine Spur gelb gefärbt; von 0,037 % Fe_2O_3 an sind die Sole orangefarben, von 0,644 % bis 1,27 % Fe_2O_3 (vollständige Peptisation) hat man dunkelrot gefärbte Sole.

Bemerkenswert ist noch die Schaumfähigkeit der Ferriacetat-hydrosole.

4. Die elektrolytbildende Wirkung der Essigsäure.

Wird die Normalität der Essigsäure noch größer als 0,79 n (vollständige Peptisation des Ferrihydrogels), so beobachtet man eine Abnahme des Eisengehalts in den Hydrosolen. Von 0,79 n bis 1,185 n sind nur ganz geringfügige Unterschiede vorhanden (Gebiet der vollständigen Peptisation); von 1,185 n bis 1,58 n ist die Abnahme deutlich, während oberhalb 1,58 n der Eisengehalt der Hydrosole sich nicht mehr ändert, wie aus nachstehender Tabelle zu ersehen ist.

Tabelle 7.

Zu 10 g Hydrogel (enth. 7,5 % Fe_2O_3) wurde CH_3COOH hinzugefügt:	Acidität der Lösung n- CH_3COOH	In der Lösung vorhandene Eisenmenge in Vol.-Proz. Fe_2O_3	Die zurück- gebliebene Menge des Gels in g
20 cm ³ 2,35 n	0,790	1,272	0,0034
40 cm ³ 1,327 n	0,893	1,264	0,0132
50 cm ³ „	1,115	1,258	0,0120
30 cm ³ 2,35 n	1,185	1,258	0,0120
40 cm ³ „	1,58	1,180	0,0589
50 cm ³ „	1,99	1,182	0,0577
10 cm ³ 17,13 n	2,89	1,180	0,0589
15 cm ³ „	4,34	1,180	0,0589
30 cm ³ „	8,67	1,188	0,0541
40 cm ³ „	11,56	1,180	0,0589
50 cm ³ „	14,45	1,180	0,0589

Mit Abnahme des Eisengehalts im Sol, oberhalb einer Normalität von 1,185 n- CH_3COOH , fallen also Niederschläge¹⁾ aus, deren Menge in allen Fällen die gleiche ist. Sie unterscheiden sich nur in bezug auf Farbe und Teilchengröße. Nach der aciden Richtung hin wird die Farbe heller, von hellbraun bis gelb. Im selben Sinne wird auch die Sedimentierungsgeschwindigkeit größer. Die braunen Niederschläge laufen durch ein gewöhnliches Papierfilter (SCHLEICHER und SCHÜLL, Nr. 597) durch, während die gelben Niederschläge auf dem Filter verbleiben. Die chemische Zusammensetzung des gelben Niederschlags entspricht einem Verh. $\text{CH}_3\text{COO}/\text{Fe} = 0,12:3$ (2,45 % CH_3COO ; 57,58 % Fe_2O_3). Offenbar rufen die in der Lösung anwesenden Elektrolyte die Fällung des kolloiden Ferriacetats hervor. Vermutlich besitzt die Essigsäure bei dieser Konzentration koagulierende Eigenschaften. Auch besteht noch die Möglichkeit einer Umwandlung des kolloiden in kristalloides Ferri-

¹⁾ Der Verf. behält sich vor, diesbezügl. noch ausführlich an anderer Stelle zu berichten.

acetat (infolge der elektrolytbildenden Wirkung der Essigsäure), das als solches koagulierende Eigenschaften besäße. Tatsächlich konnte festgestellt werden, daß bei stattfindender Koagulation gleichzeitig kristalloides Ferriacetat in der Lösung entsteht. Die elektrolytbildende Wirkung war schon oberhalb 0,79 n-CH₃COOH wahrnehmbar, oberhalb 1,185 n sehr deutlich. Darauf deuten gewisse Veränderungen der physikalischen Eigenschaften des Milieus hin, die unter diesen Bedingungen beobachtet wurden, nämlich:

- a) Farbänderung der Hydrosole,
- b) Änderung der Capillarisierungszahl,
- c) Änderung der Oberflächenspannung.

a) Farbänderung der Hydrosole.

Sie beginnt oberhalb einer Normalität von 0,79 n-CH₃COOH. Die bis dahin dunkelroten Hydrosole werden mit zunehmender Acidität allmählich heller; bei 1,58 n ist die Lösung ziegelrot gefärbt.

Von da ab beobachtet man selbst bei größter Acidität (14,45 n-CH₃COOH) keine weitere Farbänderung. Demnach beginnt oberhalb 0,79 n die elektrolytbildende Wirkung; sie ist am stärksten von 1,185 n bis 1,58 n und bei 1,58 n bereits als beendet anzusehen. Daraus wäre zu schließen, daß im System Ferrihydrogel/Essigsäure nur eine chemische Verbindung (Ferriacetat) existiert, die bei einer Normalität von 1,58 n CH₃COOH entsteht.

b) Die Änderung der Capillarisierungszahl¹⁾

ergibt sich aus folgender Tabelle. Es wurden 2 Tropfen ($= \frac{1}{14} \text{ cm}^3$) auf 9 cm Filter gebracht und 1—2 Minuten gewartet.²⁾

Man ersieht aus nachstehender Tabelle, daß schon oberhalb einer Normalität von 0,79 n-CH₃COOH die Größe der Kolloidteilchen in der Lösung allmählich abnimmt, übereinstimmend also mit der vorhin beobachteten allmählichen Farbänderung der Sole. Ferner zeigt sich, daß erst bei 1,58 n die elektrolytbildende Wirkung eine vollständige

¹⁾ VON HAHN, *Koll. Ztschr.* 29 (1921), 226.

²⁾ Bei Berührung mit Filtrierpapier werden positiv geladene Kolloide ausgefällt, und zwar um so stärker, je kleiner ihr Dispersitätsgrad ist. [Vgl. SAHLBAUM u. FICHTER, *Koll. Beih.* 3 (1908) 237.] Es entsteht dabei eine zentrale Zone, die die kolloidale Phase enthält, und ein farbloser peripherischer Ring, der nur vom Dispersionsmittel eingenommen wird.

Tabelle 8.

Hydrosole mit folgender Essigsäurenormalität						
0,316 n	0,395 n	0,790 n	1,185 n	1,58 n	1,99 n	2,89 n
gaben folgendes Capillarisierungsbild:						
Die Essigsäure trennt sich vom Kolloid; Φ der farbigen Zentralzone = 26—27 mm; Breite des äußeren Ringes = 1—1,5 mm.	Keine deutliche Trennung der Essigsäure; die farbige Zone ist am Rande etwas heller.	Keine Trennung der Essigsäure; die farbige Zone ist fast einheitlich.	Vollkommen einheitliches Bild			

ist; das Capillarisierungsbild deutet in diesem Falle auf die Entstehung eines einheitlichen Produktes hin, ähnlich also wie bei der Capillarisierung von gefärbten Lösungen von Elektrolyten, z. B. Kaliumbichromat.

c) Änderung der Oberflächenspannung.

Die Essigsäure erniedrigt die Oberflächenspannung des Wassers, und zwar um so mehr, je größer die Konzentration der Essigsäure ist. Essigsäurehaltige Ferriacetathydrosole unterscheiden sich als Suspensoide betr. Oberspannung von wäßrigen Essigsäurelösungen derselben Normalität nicht. Eine Änderung der Oberflächenspannung beobachtet man dagegen in denjenigen Fällen, wo ein kolloides Ferriacetat nicht mehr vorliegt, sondern ein kristalloides Ferriacetat. Die betr. Resultat sind in Tabelle 8¹⁾ zusammengestellt.

Tabelle 9.

Nr.	Untersuchtes Material	Tropfenzahl
1	H ₂ O	226
2	n/1 CH ₃ COOH	281
3	Sol von einer Normalität 0,395 n	253}
3 a	wäßrige Essigsäurelösung 0,395 n	253}
4	Sol von einer Normalität 0,790 n	272}
4 a	wäßrige Essigsäurelösung 0,790 n	272}
5	Sol von einer Normalität 1,185 n	282}
5 a	wäßrige Essigsäurelösung 1,185 n	288}
6	Sol von einer Normalität 1,58 n	296}
6 a	wäßrige Essigsäurelösung 1,58 n	304}
7	Sol von einer Normalität 1,99 n	310}
7 a	wäßrige Essigsäurelösung 1,99 n	317}

¹⁾ Das benutzte Stalagmometer hatte 3,80 cm³ Inhalt und 226 Tropfen Wasserwert.

Der Unterschied zwischen der Größe der Oberflächenspannung der Hydrosale (oberhalb 1,185 n) und der Oberflächenspannung wäßriger Essigsäurelösung von gleicher Normalität ist nur so zu erklären, daß ein Teil der freien Essigsäure durch Eisen chemisch gebunden wird.¹⁾ Die Anwesenheit von Salzen, z. B. Ammoniumsalzen ist ohne Einfluß auf die Oberflächenspannung einer wäßrigen Essigsäurelösung, wie folgende Zusammenstellung zeigt²⁾:

Tabelle 10.

Nr.	Untersuchtes Material	Tropfenzahl
1	wäßrige Essigsäurelösung 1,58 n	304
2	wäßrige Essigsäurelösung 1,58 n + 1% $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	304
3	wäßrige Essigsäurelösung 1,58 n + 3% $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	304
4	wäßrige Essigsäurelösung 1,58 n + 3% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.	304

Die Oberflächenspannung ist nur von der Menge der freien Essigsäure abhängig. Wenn daher ein Teil der freien Essigsäure in Acetat übergeht, so muß die Oberflächenspannung größer werden, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht.

Tabelle 11.

Nr.	Untersuchtes Material	Tropfenzahl
1	wäßrige Essigsäurelösung 1,58 n	304
2	Lösung von 19,25 cm ³ n/10 NaOH + 40 cm ³ CH_3COOH 2,365 n; Gehalt an Gesamtacetat . . = 1,58 n	301
3	Lösung von 19,25 cm ³ n/1 NaOH + 40 cm ³ CH_3COOH 2,365 n; Gehalt an Gesamtacetat . . = 1,58 n	294

Im Vergleich mit diesen Daten hat das Eisen unter diesen Bedingungen die Eigenschaften einer ziemlich starken Base.³⁾ Am stärksten ist die ionenbildende Wirkung bis zu einer Acidität von 1,58 n- CH_3COOH ; oberhalb dieser Acidität ist eine weitere Ionisation zweifelhaft oder jedenfalls sehr schwach, was ja auch aus den Untersuchungen in a) und b) hervorging. Es ist demnach anzunehmen, daß bei 1,58-n. wahrscheinlich das Monoacetat der Hexaacetatotriferribase entsteht, das sich ja bekanntlich am leichtesten aus Ferrihydroxyd und Essigsäure bildet. Die Untersuchung der Trockenrückstände der Hydrosale sollte dies zeigen.

¹⁾ Vgl. die unter den gleichen Bedingungen beobachtete Farbänderung und Änderung der Capillarisationzahl der Hydrosale.

²⁾ Die Menge des bei der Acidität 1,58 n- CH_3COOH entstehenden Monoacetats beträgt eben etwa 3%.

³⁾ Beispiel: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$. Vgl. KRAUSE, l. c., S. 50 bzw. 270.

5. Die Untersuchung der Sol-Trockenrückstände.

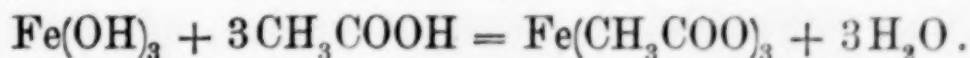
Die Resultate sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Aus den betr. Zahlen folgt, daß

a) bei einer Acidität von 0,069 n-CH₃COOH das Verh. CH₃COO/Fe des Trockenrückstandes am kleinsten ist im Vergleich mit den bei einer Normalität $\geq 0,069$ erhaltenen Sol-Trockenrückständen.

Tabelle 12.

Es wurden zu 10 g Hydrogel (enth. 7,5 % Fe ₂ O ₃) cm ³ CH ₃ COOH hinzu- gefügt	Acidität des Hydrosols n-CH ₃ COOH	Die Trockenrückstände der Hydrolyse		
		Proz.-Gehalt Fe	Proz.-Gehalt CH ₃ COO	Verh. CH ₃ COO : Fe
10 cm ³ 0,235 n	0,0165	10,95	46,20	0,68 : 3
20 cm ³ „	0,069	8,70	49,25	0,5 : 3
30 cm ³ „	0,1115	8,76	49,27	0,51 : 3
40 cm ³ „	0,153	10,27	49,76	0,57 : 3
6 cm ³ 2,35 n	0,232	10,70	49,72	0,59 : 3
8 cm ³ „	0,316	11,97	49,43	0,64 : 3
10 cm ³ „	0,395	15,00	48,63	0,88 : 3
15 cm ³ „	0,596	33,27	41,22	2,3 : 3
17,5 cm ³ „	0,696	35,86	38,96	2,7 : 3
20 cm ³ „	0,790	42,61	33,90	3,6 : 3
40 cm ² 1,327 n	0,893	46,93	32,93	4 : 3
50 cm ³ „	1,115	53,50	28,79	5,3 : 3
30 cm ³ 2,35 n	1,185	56,16	28,08	5,7 : 3
40 cm ³ „	1,58	62,24	24,74	7 : 3
50 cm ³ „	1,99	62,15	24,06	7,3 : 3
10 cm ³ 17,13 n	2,89	62,60	23,95	7,45 : 3
15 cm ³ „	4,34	64,05	23,67	7,7 : 3
30 cm ³ „	8,67	64,09	23,70	7,7 : 3

b) Oberhalb dieser Acidität nimmt das Verh. CH₃COO/Fe der Sol-Trockenrückstände stetig zu, was hier für eine Wirkung von Adsorptionskräften neben den chemischen spricht. Bei entsprechendem stöchiometrischem Verhältnis verläuft begreiflicherweise die Reaktion nicht nach der Gleichung:



Der Trockenrückstand enthält in diesem Falle etwa 1,5 CH₃COO auf 3 Fe. Das Monoacetat der Hexaacetatotriferribase bildet sich erst aus 1 Fe(OH)₃ + 10 CH₃COOH, das Biacetat aus 1 Fe(OH)₃ + 74 CH₃COOH, das Triacetat aus 1 Fe(OH)₃ + 90 CH₃COOH (im Vakuumexsiccator).

c) Die Zunahme des Verh. CH₃COO/Fe mit wachsender Acidität ist jedoch keine gleichmäßige; bis 0,395 n ist die Zunahme verhältnismäßig gering, von 0,395 n bis 1,58 n ist sie am stärksten, oberhalb 1,58 n sehr gering.

Übereinstimmend mit den oben beschriebenen Beobachtungen haben wir von 0,395 n bis 1,58 n-CH₃COOH die stärkste elektrolyt-bildende Wirkung, die schon bei 1,58 n ihr Maximum erreicht. Der bei dieser Normalität erhaltene Körper ist das Monoacetat $\left[\text{Fe}_3 \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3\text{COO})_6 \\ (\text{OH})_2 \end{smallmatrix} \right] \text{CH}_3\text{COO}$; ($\text{CH}_3\text{COO}/\text{Fe} = 7/3$). Dieser Körper ist also verhältnismäßig leicht aus Ferrihydrogel und Essigsäure darstellbar; das Biacetat ist viel schwieriger zu erhalten, und die Darstellung des Triacetats ist nur bei sehr großem Essigsäureüberschuß möglich, wie schon GALECKI¹⁾ gezeigt hat. Auf Grund einer empirisch gefundenen Exponentialgleichung $K^{(x-0,4)} = d(y-1)$ kann durch Extrapolation berechnet werden, daß zur Bildung des Triacetats die Normalität der Gesamtessigsäure in der Lösung 11,4 n betragen muß. In der Gleichung bedeuten:

x die Normalität der Gesamtessigsäure in der Lösung,

y die chemische Zusammensetzung (Verh. CH₃COO/Fe) der Trockenrückstände,

K und d Konstanten, und zwar ist $K = 1,038$, $d = 0,75$.

Tabelle 13.

x	y gefunden	y berechnet
1,58 n	2,33	2,39
1,99 n	2,43	2,41
2,89 n	2,48	2,46
4,34 n	2,57	2,54

Auf dieser Isotherme befinden sich Körper, die noch essigsäure-reicher sind als das Triacetat.

Zur Darstellung von Ferriacetaten aus stark essigsaurer Lösung, z. B. des Triacetats, müssen die Lösungen unbedingt im Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure eingengt werden, mit Rücksicht auf die hygroskopischen Eigenschaften konzentrierter Essigsäurelösungen. Sonst erhält man nämlich beim Verdunsten an der Luft Körper, bei welchen das Verhältnis CH₃COO/Fe höchstens 8/2 beträgt, also Biacetat.

Die beim Verdunsten an der Luft eintretende Selbstverdünnung der Essigsäure wurde näher untersucht, und es zeigte sich, daß erst eine etwa 4 n-CH₃COOH ihre Konzentration nicht mehr ändert. Damit wird es verständlich, daß die Bemühungen verschiedener

¹⁾ A. GALECKI, l. c., S. 576.

Forscher¹⁾, das Triacetat darzustellen, nicht zum Ziele führen konnten, da sie die hygroskopischen Eigenschaften der konzentrierten Essigsäure nicht beachteten. Davon überzeugte ich mich folgendermaßen: Ein Ferriacetat, dessen Acidität 14,45 n-CH₃COOH betrug, gab beim Verdunsten an der Luft das Biacetat (Verh. CH₃COO/Fe = 8/3), während beim Verdunsten im Vakuumexsiccator das Triacetat erhalten wurde. Es enthielt sogar etwas mehr Essigsäure; (Verh. CH₃COO/Fe = 9,2/3).

In der folgenden Tabelle sind die im Laufe der Untersuchungen erhaltenen Ferriacetate zusammengestellt. Die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften dieser Körper von ihrer chemischen Zusammensetzung geht daraus deutlich hervor.

Tabelle 14.

Nr.	Solacidität	Trockenrückstand der Hydrosole		
		Aussehen	Farbe	Löslichkeit in H ₂ O
1	unter 0,069 n-CH ₃ COOH	Durchsichtige, nicht springende Masse, sehr am Glase haftend.	braungelb	unlöslich
2	von 0,069 n bis 0,232	Stark lichtbrechende Schuppen, nicht am Glase haftend.	dunkelrot	unlöslich
3	von 0,232 n bis 0,395	Widerhakenähnliche, hochstehende Spiralen, nicht am Glase haftend, glänzend.	dunkelrot	unlöslich
4	0,395 n	wie Nr. 3	dunkelrot	etwas löslich
5	von 0,395 n bis 1,185	Glasige Masse, springend, am Glase haftend.	rot	löslich
6	oberhalb 1,58 n	Kristallinische, matte Masse, stark am Glase haftend.	ziegelbraun	löslich
	a) Monoacetat			
	b) Biacetat	wie oben	ziegelbraun	löslich
	c) Triacetat	wie oben	ziegelbraun rötlich	löslich

Die frisch hergestellte Lösung des Triacetats gibt, übereinstimmend mit den Beobachtungen GALECKI's²⁾, nach einiger Zeit eine sehr beständige Gallerte. Später zerfließt dann die Gallerte von selbst. Auch Körper, bei welchen das Verh. CH₃COO/Fe = 8,5/3 betrug, zeigten nach meinen Beobachtungen dieselben Eigenschaften. Noch essigsäureärmere Körper besitzen diese Eigenschaften nicht.

¹⁾ WEINLAND u. GUSSMANH, l. c., S. 164—167; ROSENHEIM u. MÜLLER, l. c., S. 178.

²⁾ l. c. S. 577.

6. Die Beständigkeit der Ferriacetate.

A. GALECKI¹⁾ stellte fest, daß das Triacetat in wäßriger Lösung kein beständiger Körper ist, sondern sich im Laufe der Zeit in Biacetat, teilweise sogar in Monoacetat umwandelt.²⁾

Meinerseits wurde die Unbeständigkeit der Ferriacetate bei den Analysen der Trockenrückstände beobachtet, deren Essigsäuregehalt mit der Zeit abnahm. In nachstehender Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 15.

Zeit in Tagen	Chem. Zusammensetzung der Ferriacetate (Verh. $\text{CH}_3\text{COO} : \text{Fe}$)									
0	8:3	8:3	7,7:3	7:3	3,6:3	2,7:3	2,3:3	0,9:3	0,54:3	
1	chem. Zusammensetzung fast unverändert									
5	6,2:3	6,5:3	—	—	2,2:3	2,4:3	—	0,75:3	—	
30	—	—	5,9:3	—	—	—	0,82:3	—	0,52:3	

Das einzige beständige Ferriacetat ist demnach das als Trockenrückstand des Sols von der Acidität $0,069 \text{ n-CH}_3\text{COOH}$ erhaltene, dessen Zusammensetzung dem Verh. $\text{CH}_3\text{COO}/\text{Fe} = 0,5/3$ entspricht. Offenbar besitzt dieser Körper überhaupt die größten Teilchen. Bei allen anderen Ferriacetaten (Solrückständen) wird wohl die Zunahme der Teilchengröße und die Abnahme des Essigsäuregehalts so lange dauern, bis ihre Zusammensetzung dem Verh. $\text{CH}_3\text{COO}/\text{Fe} = 0,5/3$ entspricht (Grenzpunkt). Dabei nehmen die Körper auch Aussehen und Farbe der essigsäureärmeren Ferriacetate an (vgl. Tabelle 14)³⁾. Damit stehen in völliger Übereinstimmung die in den vorigen Abschnitten berichteten Untersuchungen über die Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung der Solrückstände von der Solacidität. Dabei hatte den kleinsten Essigsäuregehalt das aus einem Sol von der Normalität $0,069 \text{ n-CH}_3\text{COOH}$ gewonnene Ferriacetat: Bei $0,069 \text{ n}$ wurde auch ein Sorptionsminimum und ein Peptisationssprung beobachtet.

¹⁾ l. c. S. 584.

²⁾ Er zeigte, daß mit der Zeit eine Vergrößerung der Kolloidteilchen eintrat. Die Zusammensetzung der kolloiden Phase entsprach etwa $\text{CH}_3\text{COO}/\text{Fe} = 1:3$. Dieser Körper wurde im System $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{CH}_3\text{COOH}$ als Trockenrückstand des Sols von einer Acidität $0,395 \text{ n-CH}_3\text{COOH}$ erhalten. Gerade oberhalb dieser Acidität beginnt die elektrolytbildende Wirkung der Essigsäure.

³⁾ So z. B. dauert die Umwandlung des Ferriacetats $7/3$ in Ferriacetat $0,5/3$ über ein Jahr.

Diese Tatsachen sprechen für die besondere Bedeutung dieser Acidität, und nach den sämtlichen diesbezüglich gemachten Beobachtungen bin ich geneigt, diesen Punkt als isoelektrischen Punkt des Ferriacetats zu betrachten. Das bei dieser Acidität (0,069 n-CH₃COOH; $p_H = 3,05$) entstehende Ferriacetathydrosol besteht offenbar aus verhältnismäßig größten Teilchen. Das betreffende Hydrosol hatte im Vergleich mit einigen anderen, nach dem Verdünnen (auf 0,036 Vol.-% Fe₂O₃-Gehalt) gelbfarbigen Hydrosolen, einen etwas orangefarbenen Ton (im auffallenden Licht).¹⁾

Ferriacetate, die sich bei $p_H < 3$ bilden, sind demnach Abkömmlinge (Saloide²⁾ bzw. Salze) einer Acetatoferribase, deren Existenz bekanntlich schon WEINLAND u. GUSSMANN³⁾ hatten nachweisen können. Von p_H 3,05 bis 2,7 (von 0,069 n bis 0,395 n-CH₃COOH) reicht offenbar die isoelektrische Zone; das Produkt der Dissoziationskonstanten beträgt in diesem Falle nach MICHAELIS⁴⁾ etwa 10^{-18} . Daraus ergibt sich nach der MICHAELIS'schen Gleichung $[H^+]$ des isoelektrischen Punkts = $\sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{K_b}}$ für $K_b =$ annähernd 10^{-13} .

III. Diskussion der gemachten Beobachtungen.

Die Untersuchungen über das System Ferrihydrogel/Essigsäure haben gezeigt, daß hier eine typisch verzögerte Reaktion vorliegt (ZSIGMONDY⁵⁾), ein Peptisationsprozeß des Ferrihydrogels, der beim Überschuß des Peptisationsmittels bis zur Bildung von Primärteilchen führt, die allmählich in chemische Verbindungen übergehen.

Die Peptisation des Ferrihydrogels durch Essigsäure läßt sich nach der Theorie der Peptisation von ZSIGMONDY⁶⁾ erklären, wobei jedoch folgende Ergänzung anzubringen wäre. Das erste Stadium der Einwirkung der Essigsäure zeichnet sich durch Entstehen einer chemischen Verbindung zwischen Eisen und Essigsäure auf der Oberfläche der Hydrogelteilchen aus; die betreffende Verbindung verbleibt infolge Adsorption an der Teilchenoberfläche. Die Struktur des Gels bleibt dabei unverändert. Möglicherweise entsteht dadurch

¹⁾ Ähnlich wie z. B. beim isoelektr. Pkt. ($p_H = 4,5$) die Gelatinelösung die stärkste Opaleszenz zeigt. Vgl. R. HÖBER, Phys. Chemie der Zelle und der Gewebe, I. Teil, Dresden u. Leipzig, S. 256.

²⁾ L. MICHAELIS, Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin 1922, S. 207.

³⁾ l. c. S. 167.

⁴⁾ l. c. S. 54.

⁵⁾ R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie, I. Teil, Leipzig 1925, S. 93.

⁶⁾ l. c. S. 175.

Fe^{+++} -Ion, welches das Teilchen positiv lädt und peptisationsfähig macht.

Tatsächlich kann man beobachten, daß nach Entstehung der maximalen Menge der eben erwähnten Verbindung an der Teilchenoberfläche die Peptisation beginnt, die zunächst jedoch schwach ist. Offenbar sind bei diesem Zustand noch nicht die für eine Peptisation genügenden Bedingungen vorhanden. Denn bei zunehmender Essigsäuremenge nimmt die Peptisation nicht merklich zu, dafür aber unterliegt das Ferrihydrogel gewissen Veränderungen. Die Langsamkeit, mit der sich das Gleichgewicht zwischen Ferrihydrogel und Essigsäure einstellt, weiter die Quellung des Ferrihydrogels, das alles spricht dafür, daß hier zweifellos Adsorption der Essigsäure durch das Ferrihydrogel erfolgt. Dann erst sind, wie es scheint, günstige Bedingungen für eine Peptisation geschaffen. Dementsprechend ist auch oberhalb derjenigen Essigsäurekonzentrationen, bei welchen die erwähnten Veränderungen des Hydrogels erfolgten, die Peptisation eine sehr intensive. Ich bin daher überzeugt, daß der Peptisation folgende Veränderungen der Kolloidteilchen des Ferrihydrogels vorangehen müssen:

a) Chemische Reaktion an der Oberfläche der Teilchen und Adsorption der entstandenen Verbindung durch die Submikronen des Hydrogels,

b) Adsorption der Essigsäure durch das Ferrihydrogel (event. auch chemische Reaktion und Adsorption).

Dann erst kann intensive Peptisation erfolgen. Demgemäß ist anzunehmen, daß in diesem Falle die Ionenmicelle nicht nur H_2O , Fe_2O_3 und CH_3COOH enthält, sondern auch Ferrioxycetate, was den Annahmen ZSIGMONDY's völlig entsprechen würde. Was jedoch das träge, das die Micelle ladende Ion betrifft, so läßt sich darüber schwer etwas Bestimmtes sagen. Möglicherweise spielt diese Rolle das Kation irgendeines Ferrioxycetats; doch ist es wahrscheinlicher, daß bei gut peptisierten Hydrosolen (bei größerer Acidität als $p_{\text{H}} = 3,05$) die Funktion des trägen Ions einem komplexen Ferrioxycetat-kation zukommt, infolge der Existenz des isoelektrischen Punktes des Ferriacetats. Dieses Kation wandelt sich oberhalb einer Normalität von $0,395 \text{ n-CH}_3\text{COOH}$, dank der ionenbildenden Wirkung der Essigsäure (des Wasserstoffions), allmählich in das Hexaacetatotriferrikation um, das mit Acetation das Monoacetat der Hexaacetatotriferribase gibt. Demzufolge verliert die Micelle ihre Ladung und koaguliert. Falls diese Annahme richtig ist, so müßte

das entstandene Koagulum arm an Essigsäure sein, was auch tatsächlich festgestellt wurde.

Weitere Untersuchungen über Aluminium- und Chromacetate sind im Gange.

Zusammenfassung.

Es wurde das System Ferrihydrogel/Essigsäure bei 20° C eingehend untersucht und dabei folgende Beobachtungen gemacht:

I. Die Einwirkung der Essigsäure auf das Ferrihydrogel ist ein typisches Beispiel einer verzögerten chemischen Reaktion (ZSIGMONDY). Mit zunehmender Essigsäurekonzentration im Sol beobachtet man der Reihe nach Sorption (Chemosorption, Adsorption und Absorption), Peptisation und chemische Reaktion.

1. Die Sorption hat einen periodischen Verlauf, der durch aufeinanderfolgende Maxima und Minima gekennzeichnet ist. Bei einer Acidität von 0,069 n-CH₃COOH ($p_H = 3,05$) beobachtet man ein Sorptionsminimum.

2. Die Peptisation des Ferrihydrogels tritt gleichzeitig mit der Sorption (Absorption) auf und ist am stärksten bei einer Acidität von 0,035 n bis 0,153 n-CH₃COOH (von $p_H =$ etwa 3,2 bis 2,8). Bei einer Normalität von 0,79 n wird vollständige Peptisation erreicht.

3. Die elektrolytbildende Wirkung der Essigsäure beginnt oberhalb 0,79 n, vielleicht schon oberhalb 0,395 n. Die Umwandlung des kolloiden in kristalloides Ferriacetat ging deutlich hervor aus:

- a) der dabei auftretenden koagulierenden Wirkung,
- b) der Farbänderung der Lösungen,
- c) der Änderung der Capillarisationzahl,
- d) der zunehmenden Oberflächenspannung der Lösungen.

Oberhalb der Normalität der 1,58 ist eine weitere Elektrolytbildung fraglich.

4. Die Untersuchung der Trockenrückstände der Hydrosole zeigte, daß von allen diesen Körpern

a) der Trockenrückstand des Sols von der Acidität 0,069 n-CH₃COOH überhaupt den kleinsten Essigsäuregehalt hat.

b) Oberhalb der Normalität 0,069 ändert sich die chemische Zusammensetzung der Trockenrückstände der Hydrosole derart, daß mit zunehmender Solacidität das Verhältnis CH₃COO/Fe stetig wächst. Bei einer Normalität von 1,58 bildet sich Monoacetat, bei 11,56 n — Biacetat, bei 14,45 n — das Triacetat der Hexaacetato-

triferribase. Das Monoacetat ist wahrscheinlich die einzige chemische Verbindung im System Ferrihydrogel/Essigsäure.

5. Sämtliche Ferriacetate (Trockenrückstände der Hydrosole) sind unbeständig, indem sie nämlich beim Liegen an der Luft Essigsäure verlieren. Eine Ausnahme hiervon macht nur ein Körper, und zwar der als Trockenrückstand des Sols von der Acidität 0,069 n- CH_3COOH ($p_H = 3,05$) erhaltene.

6. Bei $p_H = 3,05$ liegt, wie aus sämtlichen Beobachtungen gefolgert wurde, der isoelektrische Punkt des Ferriacetats. Die Dissoziationskonstante der Acetatoferribase konnte auf die Größenordnung 10^{-13} geschätzt werden.

II. Es wurden die analytischen Bestimmungsmethoden der Essigsäure verglichen und eine Methode zur Bestimmung kleiner Essigsäuremengen ausgearbeitet.

Poznań, Institut für Pflanzenphysiologie und Agrikulturchemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. September 1927.

Die Anwendung von flüssigem Amalgam in der volumetrischen Analyse. X.

Mehrere neue Methoden zur Bestimmung von Vanadium, Chrom und einigen Nitrokörpern.

VON KIN'ICHI SOMEYA.

1. Bestimmung von Vanadium unter Anwendung von Safranin usw. als Indicator.

Im Verlaufe eines Versuches der Reduktion von verschiedenen Nitrokörpern wurde beobachtet, daß, wenn man ein Gemisch von Vanadinsäure und von Farbstoffen wie Safranin, Neutralviolett usw. in Kohlendioxydatmosphäre mit Zink- oder Bleiamalgam schüttelt¹⁾, man ein Vanadosalz und eine dem originalen Farbstoffe entsprechende farblose oder nur hell gefärbte Leukoverbindung erhält, und daß, wenn diese resultierende Lösung mit verschiedenen Oxydationsmitteln titriert wird, die Lösung sich dann genau oder nahezu genau beim ersten Auftreten der vierwertigen Oxydationsstufe des Vanadiums plötzlich rot (Safranin) oder violett (Neutralviolett) färbt. Dieser Farbumschlag tritt mit ganz überraschender Schärfe auf, und zwar kann er durch 0,01 cm³ von $\frac{1}{10}$ Mol Lösung der angewandten Oxydationsmittel hervorgerufen werden. Es ist kaum nötig, zu bemerken, daß das hier entstehende Vanadinsalz durch fortgesetzten Zusatz verschiedener Oxydationsmittel leicht weiter zum Vanadylzustand oxydiert werden kann; diese Erscheinung läßt sich nur zeigen, weil die Oxydation der Leukoverbindung genau oder nahezu genau beim ersten Auftreten des vierwertigen Vanadiums beginnt. Diese interessante Beobachtung konnte bei der volumetrischen Bestimmung des Vanadiums sehr vorteilhaft ausgenutzt werden. Unter verschiedenen Oxydationsmitteln, welche untersucht wurden, wie Kupfersulfat, Jod, Ferrialaun, Permanganat, Bichromat oder Jodat, erwiesen sich nur die ersten zwei Titriermittel für quanti-

¹⁾ Für Apparatur und Methoden sei der Leser auf die früheren Mitteilungen [SOMEYA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 138 (1924), 292; 145 (1925), 168; 160 (1927), 357] verwiesen.

tative Zwecke als brauchbar. Als Farbstoffe wurden nur Methylenblau, Neutralviolett, Neutralrot und Safranin geprüft und alle als geeignet befunden; es ist aber höchstwahrscheinlich, daß auch manche anderen ähnlichen Farbstoffe für diesen Zweck brauchbar sind.

Ein Vorteil der Anwendung dieses Prinzips liegt darin, daß Vanadium auch in Gegenwart von Eisen selektiv bestimmt werden kann, weil die reduzierende Wirkung von Vanadosalz so stark ist, daß, bevor das Element zum Vanadylzustand oxydiert zu werden beginnt, kein Eisen, falls zugegen, durch die zugesetzte Flüssigkeit zum Ferrizustand oxydiert wird. Man fand, daß diese Tatsache bei der Analyse der Eisen-Vanadiumlegierung angewandt werden kann. Im folgenden Experiment wurde Ammoniumvanadatlösung als Material benutzt, dessen Vanadiumgehalt durch die Zinkamalgam-Permanganatmethode¹⁾ bestimmt wurde.

a) Titration von Vanadium mit Kupfersulfat.

Es wurde in der neunten Mitteilung²⁾ gezeigt, daß in konzentrierter salzsaurer Lösung Vanadinsäure mit Bleiamalgam leicht zu Vanadosalz reduziert werden kann. Eine bestimmte Menge von Ammoniumvanadat wurde in den Amalgamreduktor hineinpipettiert und nach Zusatz von konzentrierter Salzsäure in Kohlendioxidatmosphäre kalt geschüttelt und reduziert. Nach ihrer vollkommenen Reduktion zum Vanadozustand wurden 10 cm³ wäßriger, 0,1%iger Safraninlösung (auch Neutralviolett, Neutralrot und Methylenblau können verwendet werden) der reduzierten Lösung zugesetzt. Da das vorliegende Vanadosalz etwa durch den Farbstoff zurückoxydiert wird, wurde das Gemisch noch weiter mit Amalgam geschüttelt, so daß schließlich wieder ein vollkommen reduziertes Vanadosalz zusammen mit der bereits entstandenen Leukoverbindung der Farbstoffe resultierte. Man trennte nun das Amalgam ab und titrierte mit einer $\frac{1}{10}$ -molaren Kuprisulfatlösung, deren Kupfergehalt vorher elektrolytisch bestimmt worden war. Bei dieser Titration wird Kuprisalz in Kuprosalz, nicht in das Metall verwandelt. Um Metallabscheidung zu vermeiden und ein gutes Resultat zu erlangen, muß der Säuregrad innerhalb 10—12-n. gehalten werden. Unter solchen Versuchsbedingungen ist das erhaltene Resultat gut. Der Kuprisulfattiter stimmt mit dem theoretischen gut überein (Tabelle 1).

¹⁾ SOMEYA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **138** (1924), 292.

²⁾ SOMEYA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **163** (1927), 208.

Tabelle 1. Titration von Vanadium mit Kupfersulfat.

(Benutzte Lösung: 20 oder 30 cm³ Ammoniumvanadatlösung, welche unter Zusatz von 40—50 cm³ konzentrierter Salzsäure mit Bleiamalgam in Kohlendioxydatmosphäre reduziert wurde.)

Nr.	Angew. V ₂ O ₅ in g	Verbr. 0,1 mol.- CuSO ₄ in cm ³	Ber. CuSO ₄ 0,1-mol. in cm ³	Indicator	Gef. V ₂ O ₅ in g	Fehler in V ₂ O ₅ in g
1	0,1551	8,52	8,51	Safranin	0,1552	0,0001
2	0,1551	8,51	8,51	"	0,1551	0,0000
3	0,1551	8,53	8,51	"	0,1554	0,0003
4	0,2325	12,77	12,77	"	0,2325	0,0000
5	0,2325	12,76	12,77	"	0,2324	0,0001
6	0,2325	12,77	12,77	"	0,2325	0,0000
7	0,1551	8,51	8,51	Neutralviolett	0,1551	0,0000
8	0,1551	8,53	8,51	"	0,1554	0,0003
9	0,1551	8,50	8,51	"	0,1548	0,0003
10	0,1551	8,53	8,51	Neutralrot	0,1553	0,0002
11	0,1551	8,52	8,51	"	0,1553	0,0002
12	0,1551	8,54	8,51	"	0,1556	0,0005
13	0,2325	12,76	12,77	"	0,2324	0,0001
14	0,2325	12,75	12,77	"	0,2323	0,0002
15	0,1551	8,51	8,51	Methylenblau	0,1551	0,0000
16	0,1551	8,53	8,51	"	0,1553	0,0002
17	0,2325	12,75	12,77	"	0,2323	0,0002

b) Titration mit Jod.

In diesem Falle verfährt man genau wie oben. Nur muß der Säuregrad niedriger sein und statt Bleiamalgam Zinkamalgam benutzt werden. Obgleich der Titer selbst ganz konstant ausfällt, wenn der Säuregrad niedriger als 7-n. ist, so stimmt er doch nicht mit dem theoretischen überein, so daß man im allgemeinen die Jodlösung auf einer Permanganat gestellten Vanadiumlösung empirisch unter ganz gleichen Versuchsbedingungen herstellen muß. (Der Säuregrad kann jedoch von 7 bis 2n variiert werden.) Das auf diesem Wege erhaltene mit empirischem Faktor berechnete Resultat wird in Tabelle 2 gezeigt, welche zufriedenstellend ist. Auch in diesem Falle ist die Gegenwart von Ferrisalz ohne Einfluß. Auf diese Tatsache gestützt, wurde folgende Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Vanadium in Eisen ausgearbeitet, welche in unserem Institut durch zahlreiche Analysen von Eisen-Vanadiumlegierungen als bequem und genau erwiesen wurde.

Arbeitsvorschrift: Eine geeignete Menge von Eisen-Vanadiumlegierung wird in Salz- oder Schwefelsäure oder in Königswasser gelöst und durch zweimaliges Abrauchen mit wenig Schwefelsäure in Sulfat verwandelt und alle Salz- oder Salpetersäure verjagt. Nach

tative Zwecke als brauchbar. Als Farbstoffe wurden nur Methylenblau, Neutralviolett, Neutralrot und Safranin geprüft und alle als geeignet befunden; es ist aber höchstwahrscheinlich, daß auch manche anderen ähnlichen Farbstoffe für diesen Zweck brauchbar sind.

Ein Vorteil der Anwendung dieses Prinzips liegt darin, daß Vanadium auch in Gegenwart von Eisen selektiv bestimmt werden kann, weil die reduzierende Wirkung von Vanadosalz so stark ist, daß, bevor das Element zum Vanadylzustand oxydiert zu werden beginnt, kein Eisen, falls zugegen, durch die zugesetzte Flüssigkeit zum Ferrizustand oxydiert wird. Man fand, daß diese Tatsache bei der Analyse der Eisen-Vanadiumlegierung angewandt werden kann. Im folgenden Experiment wurde Ammoniumvanadatlösung als Material benutzt, dessen Vanadiumgehalt durch die Zinkamalgam-Permanganatmethode¹⁾ bestimmt wurde.

a) Titration von Vanadium mit Kupfersulfat.

Es wurde in der neunten Mitteilung²⁾ gezeigt, daß in konzentrierter salzsaurer Lösung Vanadinsäure mit Bleiamalgam leicht zu Vanadosalz reduziert werden kann. Eine bestimmte Menge von Ammoniumvanadat wurde in den Amalgamreduktor hineinpipettiert und nach Zusatz von konzentrierter Salzsäure in Kohlendioxidatmosphäre kalt geschüttelt und reduziert. Nach ihrer vollkommenen Reduktion zum Vanadozustand wurden 10 cm³ wäßriger, 0,1%iger Safraninlösung (auch Neutralviolett, Neutralrot und Methylenblau können verwendet werden) der reduzierten Lösung zugesetzt. Da das vorliegende Vanadosalz etwa durch den Farbstoff zurückoxydiert wird, wurde das Gemisch noch weiter mit Amalgam geschüttelt, so daß schließlich wieder ein vollkommen reduziertes Vanadosalz zusammen mit der bereits entstandenen Leukoverbindung der Farbstoffe resultierte. Man trennte nun das Amalgam ab und titrierte mit einer $\frac{1}{10}$ -molaren Kuprisulfatlösung, deren Kupfergehalt vorher elektrolytisch bestimmt worden war. Bei dieser Titration wird Kuprisalz in Kuprosalz, nicht in das Metall verwandelt. Um Metallabscheidung zu vermeiden und ein gutes Resultat zu erlangen, muß der Säuregrad innerhalb 10—12-n. gehalten werden. Unter solchen Versuchsbedingungen ist das erhaltene Resultat gut. Der Kuprisulfattiter stimmt mit dem theoretischen gut überein (Tabelle 1).

¹⁾ SOMEYA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **138** (1924), 292.

²⁾ SOMEYA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **163** (1927), 208.

Tabelle 1. Titration von Vanadium mit Kupfersulfat.

(Benutzte Lösung: 20 oder 30 cm³ Ammoniumvanadatlösung, welche unter Zusatz von 40—50 cm³ konzentrierter Salzsäure mit Bleiamalgam in Kohlendioxydatmosphäre reduziert wurde.)

Nr.	Angew. V ₂ O ₅ in g	Verbr. 0,1 mol.- CuSO ₄ in cm ³	Ber. CuSO ₄ 0,1-mol. in cm ³	Indicator	Gef. V ₂ O ₅ in g	Fehler in V ₂ O ₅ in g
1	0,1551	8,52	8,51	Safranin	0,1552	0,0001
2	0,1551	8,51	8,51	"	0,1551	0,0000
3	0,1551	8,53	8,51	"	0,1554	0,0003
4	0,2325	12,77	12,77	"	0,2325	0,0000
5	0,2325	12,76	12,77	"	0,2324	0,0001
6	0,2325	12,77	12,77	"	0,2325	0,0000
7	0,1551	8,51	8,51	Neutralviolett	0,1551	0,0000
8	0,1551	8,53	8,51	"	0,1554	0,0003
9	0,1551	8,50	8,51	"	0,1548	0,0003
10	0,1551	8,53	8,51	Neutralrot	0,1553	0,0002
11	0,1551	8,52	8,51	"	0,1553	0,0002
12	0,1551	8,54	8,51	"	0,1556	0,0005
13	0,2325	12,76	12,77	"	0,2324	0,0001
14	0,2325	12,75	12,77	"	0,2323	0,0002
15	0,1551	8,51	8,51	Methylenblau	0,1551	0,0000
16	0,1551	8,53	8,51	"	0,1553	0,0002
17	0,2325	12,75	12,77	"	0,2323	0,0002

b) Titration mit Jod.

In diesem Falle verfährt man genau wie oben. Nur muß der Säuregrad niedriger sein und statt Bleiamalgam Zinkamalgam benutzt werden. Obgleich der Titer selbst ganz konstant ausfällt, wenn der Säuregrad niedriger als 7-n. ist, so stimmt er doch nicht mit dem theoretischen überein, so daß man im allgemeinen die Jodlösung auf einer Permanganat gestellten Vanadiumlösung empirisch unter ganz gleichen Versuchsbedingungen herstellen muß. (Der Säuregrad kann jedoch von 7 bis 2n variiert werden.) Das auf diesem Wege erhaltene mit empirischem Faktor berechnete Resultat wird in Tabelle 2 gezeigt, welche zufriedenstellend ist. Auch in diesem Falle ist die Gegenwart von Ferrisalz ohne Einfluß. Auf diese Tatsache gestützt, wurde folgende Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Vanadium in Eisen ausgearbeitet, welche in unserem Institut durch zahlreiche Analysen von Eisen-Vanadiumlegierungen als bequem und genau erwiesen wurde.

Arbeitsvorschrift: Eine geeignete Menge von Eisen-Vanadiumlegierung wird in Salz- oder Schwefelsäure oder in Königswasser gelöst und durch zweimaliges Abrauchen mit wenig Schwefelsäure in Sulfat verwandelt und alle Salz- oder Salpetersäure verjagt. Nach

Tabelle 2a. Titration mit Jod (Neutralviolett als Indicator).

Nr.	Konzentr. v. Säure n.	Angew. V ₂ O ₅ in g	Ber. Titer (Perman- ganattiter · $\frac{1}{3}$ in cm ³)	Verbr. J ₂ -Lösung in cm ³	Gef. V ₂ O ₅ in g	Fehler in V ₂ O ₅ in g	Bemerkung
1	12,34 H ₂ SO ₄	0,1496	8,22	8,48	0,1526	0,0030	In diesem Be- reich ist der Endpunkt nicht leicht erkennbar
2	9,25	0,1496	8,22	8,37	0,1506	0,0010	
3	8,16	0,1496	8,22	8,36 8,38	0,1505 0,1508	0,0009 0,0012	
4	7,05	0,1496	8,22	8,30	0,1496	0,0000	
5	6,32	0,1496	8,22	8,32 8,30	0,1498 0,1496	0,0002 0,0000	Von hier an ist der Endpkt. klar erkenn- bar
6	4,90	0,1496	8,22	8,30	0,1496	0,0000	
7	4,55	0,1496	8,22	8,31	0,1496	0,0000	
8	3,12	0,1496	8,22	8,30 8,32	0,1496 0,1498	0,0000 0,0002	
9	6,0 HCl	0,1496	8,22	8,30	0,1496	0,0000 ¹⁾	
10	4,0	0,1496	8,22	8,31	0,1496	0,0000	
11	3,0	0,1496	8,22	8,31	0,1496	0,0000	
12	2,0	0,2922	16,44	16,61 16,62	0,2922 0,2924	0,0000 0,0002	

¹⁾ Endpunkt auch gut erkennbar. Wenn der Säuregrad größer ist als 6 n. verhindert die mehr oder weniger starke Wasserstoffentwicklung den glatten Verlauf der Reduktion.

Tabelle 2b. Titration mit Jod (Safranin als Indicator).

Nr.	Konzentr. v. Säure	Angew. V ₂ O ₅ in g	Ber. Titer (Perman- ganattiter · $\frac{1}{3}$ in cm ³)	Verbr. J ₂ -Lsg. in cm ³	Gef. V ₂ O ₅ (Perman- ganattiter · $\frac{1}{3}$ in cm ³)	Fehler in V ₂ O ₅ in g	Bemerkung
1	12,34 H ₂ SO ₄	0,1496	8,22	8,50	0,1516	0,0020	Endpkt. schwer erkennbar
2	9,25	0,1496	8,22	8,40	0,1498	0,0002	
3	8,16	0,1496	8,22	8,39 8,40	0,1496 0,1498	0,0000 0,0002	Von hier an ist der Endpunkt gut erkennbar
4	7,05	0,1496	8,22	8,39 8,39	0,1496 0,1496	0,0000 0,0000	
5	6,32	0,1496	8,22	8,39 8,40	0,1496 0,1498	0,0000 0,0002	
6	4,90	0,1496	8,22	8,39	0,1496	0,0000	
7	4,56	0,1496	8,22	8,39	0,1496	0,0000	
8	3,21	0,1496	8,22	8,38	0,1494	0,0002	
				8,37 8,40	0,1492 0,1498	0,0004 0,0002	

Abkühlung wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die resultierende Lösung im Amalgamreduktor durch Zinkamalgam reduziert. Nachdem man das vorliegende Vanadium in den Vanadozustand und das Eisen in den Ferrozustand übergeführt hat (kenntlich an seiner violetten Farbe), fügt man 10 cm³ 0,1%iger Safraninlösung hinzu, schüttelt weiter mit Zinkamalgam und titriert wie oben beschrieben. Statt Safranin kann Methylenblau (weniger bequem wegen seiner blauen Farbe), Neutralviolett und Neutralrot (mit gleichem Vorteil) verwendet werden. Der Wirkungswert der Jodlösung muß mit bekannter Vanadiummenge unter gleichen Bedingungen mit demselben Indicator hergestellt werden.

2. Bestimmung von Chrom mit Jod, Jodat und Bromat.

In der siebenten Mitteilung¹⁾ über die Amalgammethode wurde gezeigt, daß Chromichlorid mit Zinkamalgam genau zum Chromozustand reduziert und mit verschiedenen Oxydationstitrimitteln wie Ferrialaun, Bichromat usw. direkt titriert werden kann. Es wurde nun weiter gefunden, daß Kaliumjodat-, Jod- und Kaliumbromatlösung auch als Titrationsflüssigkeit geeignet sind. Bei der Reduktion des Chromichlorids in Chromosalz und auch bei der Titration ist, wie in der erwähnten Mitteilung genau geschildert wurde, besondere, ja noch größere Vorsicht als in den übrigen ähnlichen Fällen, betreffend guten Abschlusses von Luftsauerstoff zu üben. Wenn der Titer mehr als 20 cm³ beträgt, so ist ihm eine kleine Korrektur, welche je nach der Titermenge bis auf 0,05 bis 0,15 cm³ beträgt, zuzufügen, um den Effekt auf den Luftsauerstoff in der Titrationsflüssigkeit zu kompensieren. Bis auf 20 cm³ Titer ist keine solche Korrektur erforderlich.

a) Titration mit Jod. $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung wurde benutzt, welche auf reinstes elektrolytisches Kupfer eingestellt wurde (Indicator, Stärkelösung). Das Hinzufügen von Stärkelösung muß vor der Amalgamabtrennung geschehen und die Chromochloridlösung dann weiter 5 Minuten lang mit Amalgam geschüttelt werden. Das Resultat ist genau (Tabelle 3).

b) Titration mit Kaliumbromat. Hier wurde $\frac{1}{80}$ -molares jodometrisch eingestelltes Kaliumbromat benutzt. Als Indicator brachte man nach vollkommener Reduktion von Chromichlorid 2 cm³ 10%iger Kaliumjodidlösung und 1 cm³ Stärkelösung in den Amalgamreduktor,

¹⁾ SOMEYA, Z. anorg. u. allg. Chem. 160 (1927), 356.

welche, wie oben, weiter mit Amalgam geschüttelt wurde, um jede Spur gebildeten Chromichlorids wieder in Chromochlorid zu verwandeln. Dann trennte man das Amalgam in drei Stufen ab und titrierte die Lösung vorsichtig bis zur charakteristischen Farbe der Jodstärke mit Bromat. Das Resultat ist genau (Tabelle 4).

c) Titration mit Kaliumjodat. In diesem Falle wurde Stärke als Indicator benutzt. Im übrigen verfuhr man ganz ähnlich wie im Falle der Jodtitration (a). Das Resultat ist genau (Tabelle 5).

Tabelle 3. Titration von Chromochlorid mit Jod.

Nr.	Angew. Cr_2O_3 in g	Gef. Cr_2O_3 in g	Fehler in Cr_2O_3 in g
1	0,05067	0,05061	0,00006
2	0,05067	0,05067	0,00000
3	0,05067	0,05065	0,00002
4	0,12666	0,12654	0,00012
5	0,12666	0,12645	0,00021
6	0,12666	0,12660	0,00006

Tabelle 4. Titration mit Kaliumjodat.

1	0,05067	0,05061	0,00006
2	0,05067	0,05066	0,00001
3	0,05067	0,05064	0,00003
4	0,05067	0,05067	0,00000
5	0,12666	0,12652	0,00014
6	0,12666	0,12666	0,00000
7	0,12666	0,12654	0,00012

Tabelle 5. Titration mit Kaliumbromat.

1	0,05067	0,05070	0,00003
2	0,05067	0,05066	0,00001
3	0,05067	0,05060	0,00007
4	0,05067	0,05067	0,00000
5	0,12666	0,12660	0,00006
6	0,12666	0,12657	0,00009
7	0,12666	0,12654	0,00012

3. Bestimmung von Nitrokörpern mit einem Überschuß von Chromochlorid.

KOLTHOFF und ROBINSON¹⁾ führten die Bestimmung von Nitrokörpern aus, wobei ein gemessener Überschuß von Titantrichlorid der mit Kaliumcitrat verpufferten Lösung von Nitrokörpern hinzugesetzt und der Überschuß nach 2 Minuten mit Eisenalaun Rhodan-ammonium als Indicator oder potentiometrisch bestimmt wurde

¹⁾ *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 45 (1926), 170.

Verfasser ersetzte nun das Titantrichlorid durch stärker reduzierendes Chromochlorid und führte die Amalgambestimmung derselben Körper aus. Im allgemeinen verfuhr er in folgender Weise:

Er reduzierte einen gemessenen Überschuß von Chromichlorid in salzsaurer Lösung durch Zinkamalgam. Nach vollständiger Reduktion zum zweiwertigen Zustand fügte er 10 cm³ n-Ammoniumrhodanatlösung dem Reduktor hinzu und schüttelte weiter 5 Minuten lang, um jede Spur von Chromi-ion zu entfernen. Das Amalgam wurde nun abgetrennt und die Lösung des zu bestimmenden Nitro-körpers der reduzierten Flüssigkeit zugefügt. Nach 2—5 Minuten titrierte man mit $\frac{1}{10}$ n-Ferrialaun. Der Wirkungswert der als Material dienenden Ferrialaunlösung wurde nach ihrer Amalgamreduktion durch Titration mit auf Natriumoxalat eingestelltem Kaliumpermanganat bestimmt. In allen folgenden Experimenten entsprach die angewandte Menge des Chromochlorids 16,66 cm³ $\frac{1}{10}$ n-Ferrieisen. Das erhaltene Resultat steht im allgemeinen in gutem Einklang mit dem von KOLTHOFF-ROBINSON. Folgendes möge als Beispiel dieser Bestimmung dienen.

a) p-Nitranilin. MERCK's reinste Probe wurde dreimal aus Wasser umkristallisiert und im Luftbade getrocknet. Weitere Umkristallisierung war ohne Einfluß auf das Resultat.

Nr.	Verbr. Ferrialaun in cm ³	Gef. (Proz.)
1	6,65	100,1
2	6,64	100,2
3	6,63	100,3
4	6,65	100,1
5	6,65	100,1

b) Pikrinsäure. In diesem Falle war das Resultat selbst nach viermaligem Umkristallisieren 1% zu niedrig, wie KOLTHOFF und ROBINSON¹⁾ gefunden hatten.

Nr.	Verbr. Ferrialaun in cm ³	Gef. (Proz.)
1	6,76	99,0
2	6,74	99,2
3	6,76	99,0

c) p-Nitrophenol. Dreimal aus Wasser umkristallisiert.

Nr.	Verbr. Ferrialaun in cm ³	Gef. (Proz.)
1	6,68	99,8
2	6,63	100,3
3	6,65	100,1
4	6,65	100,1
5	6,64	100,2

¹⁾ l. c., S. 174.

Zusammenfassung.

1. Es wurden neue Amalgammethoden zur Vanadiumbestimmung ausgearbeitet, wobei solche Farbstoffe wie Safranin, Neutralrot usw. als Indicator und Jod- oder Kupfersulfatlösung als Titrierflüssigkeit benutzt wurden. Diese Methoden gestatten auch selektive Bestimmung des Vanadiums in Gegenwart von Eisen.

2. Das Amalgamverfahren für direkte Titration von Chromochlorid wurde erweitert und Jodat-, Bromat- und Jodlösungen als Titrierflüssigkeit geeignet gefunden.

3. Einige Nitrokörper wurden mit der Amalgammethode bestimmt.

Zum Schluß möchte Verfasser Herrn Direktor Prof. Dr. HONDA, der dieser Untersuchung viel Interesse entgegengebracht hat, Herrn Prof. Dr. KOBAYASHI für seine freundliche, kritische Durchsicht dieser Abhandlung, und den Herren H. YOSHINO und H. KATO für ihre eifrige Unterstützung bei dieser Arbeit seinen herzlichsten Dank aussprechen.

Sendai (Japan), Tohoku Imperial University, The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Laboratory of chemical analysis, Oktober 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. November 1927.

Nichterhärten von mageren Betonmischungen.

VON BERNWARD GARRE.

Mit 2 Figuren im Text.

In den letzten Jahren wurde des öfteren die Beobachtung gemacht, daß Betonmischungen noch wochenlang nach ihrer Herstellung nicht vollständig erhärtet waren. Wie bei allen Fällen festgestellt werden konnte, handelte es sich immer um magere Betonmischungen unter Anwendung hochwertiger Zemente.

Es erreichte z. B. eine Betondecke, die unter freiem Himmel erhärtete, nach etwa 6 Wochen bei Anwendung hochwertigen Zementes und einem Mischungsverhältnis von einem Teil Zement zu 6 Teilen Kiessand nur eine Druckfestigkeit von 119 kg/cm^2 . Eine dünne obere Schicht der Betondecke war überhaupt nicht erhärtet. Das Mischungsverhältnis in dieser oberen Schicht betrug 1:8,5. Wie festgestellt werden konnte, hatte es kurz nach Herstellung der Betondecke längere Zeit geregnet. (Außentemperatur etwa 15° .) Offenbar hatte der Regen aus der oberen Schicht einen Teil des Zementes herausgewaschen. Nach dem Trocknen bestand diese Schicht aus lockerem nicht erhärtendem Pulver.

Eigene Versuche.

Zu den folgenden Versuchen wurde ein Zement mit einem Erhärtungsbeginn von 4 Stunden und einer Abbindezeit von 6 Stunden verwendet. Seine Druckfestigkeit betrug nach 7 Tagen 341, nach 28 Tagen 477 kg/cm^2 .

Magerungsversuche mit diesem Zement und einwandfreiem Zuschlagmaterial ergaben, daß auch noch bei einem Mischungsverhältnis von 1:10 nach normaler Erhärtung gute Festigkeiten erzielt wurden.

Magerungsversuche von Zement mit Zuschlagmaterial von Betonmischungen, die nicht erhärtet waren, ergaben folgendes:

Fette Mischungsverhältnisse zeigten gute Festigkeiten bei normaler Erhärtung, je magerer die Mischungen wurden, desto mehr verzögerte sich die Erhärtung.

Wie beistehende Zahlentafel und Figur 1 zeigen, steigen die Verunreinigungen, die der Zuschlagstoff enthält, auf die gleiche Menge Zement bezogen, mit steigendem Mischungsverhältnis sehr rasch geradlinig an.

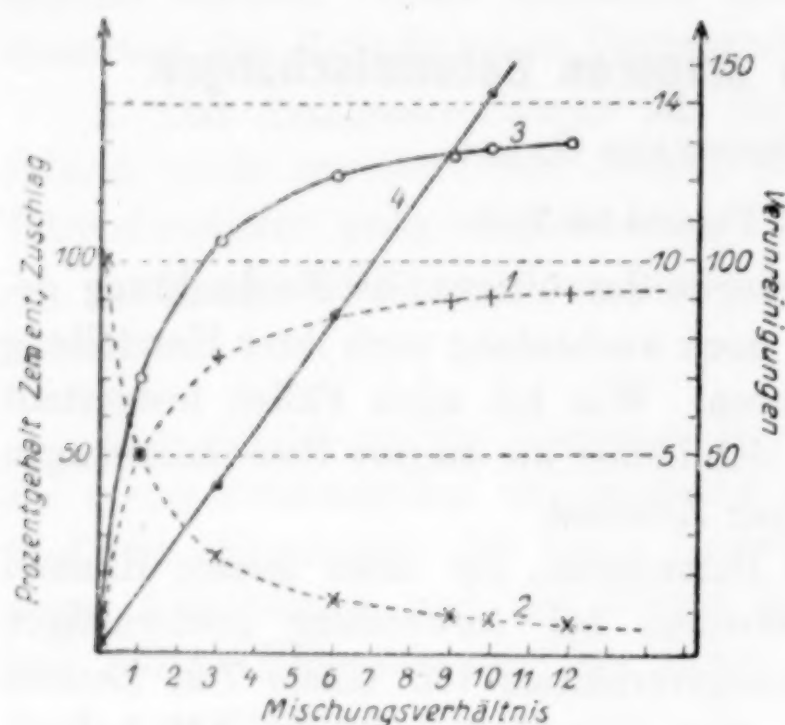


Fig. 1.

Kurve 1. Änderung des Gehaltes an Zuschlagstoffe mit steigendem Mischungsverhältnis.

Kurve 2. Änderung des Gehaltes an Zement mit steigendem Mischungsverhältnis.

Kurve 3. Gehalt an Verunreinigungen.

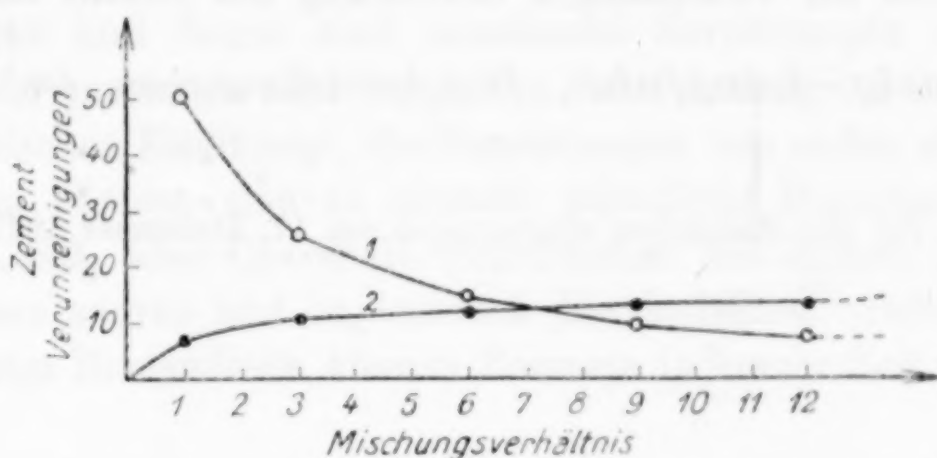
Kurve 4. Verunreinigungen bezogen auf 100 g.

Mischungsverhältnis. Zement: Zuschlag	Mischungsverhältnis bei Gesamtmasse 100 g	14,1% Säurelös- liches des Zu- schlages in Gramm	Verunreinigungen bezogen auf 100 g Zement
1 : 0	100 : 0,00	0,00	0,0
1 : 1	50 : 50,00	7,05	14,1
1 : 3	25 : 75,00	10,57	42,3
1 : 6	14,3 : 85,80	12,10	84,6
1 : 7	12,5 : 87,50	12,34	98,7
1 : 9	10,0 : 90,00	12,69	126,9
1 : 10	9,09 : 91,91	12,96	141,0
1 : 12	7,69 : 92,31	13,03	169,2
1 : 100	0,99 : 99,00	13,96	1410,0

Legen wir eine Säurelöslichkeit von 14,1 % zugrunde (höchster Gehalt an Säurelöslichem des Zuschlagmaterials, der bei einem nicht erhärtendem Zemente gefunden wurde), so ergibt sich, daß bereits bei einem Mischungsverhältnis von etwa 1:7 ebensoviel Säurelösliches im Beton vorhanden ist wie Zement (Fig. 2).

Wie Versuche gezeigt haben, setzen schon geringe Mengen Alkalichlorid die Festigkeit des Betons merklich herab, sie wirken aber auch in größeren Mengen nicht zerstörend auf den Zement ein. Dagegen können schon geringe Mengen löslicher Sulfate Zer-

störungen im Beton hervorrufen. Bereits ein Gipsgehalt von über 1 % ist dem Portlandzement gefährlich, 0,2 % lösliche Sulfate können den Zement unbrauchbar machen.¹⁾ Es ist klar, daß diese Feststellungen nur für ein bestimmtes Mischungsverhältnis gelten können. Je magerer das Mischungsverhältnis, desto größer ist natürlich der Gehalt an Verunreinigungen bezogen auf gleiche Teile Zement. Wie Figur 2, Kurve 2 zeigt, gehen die Verunreinigungen, die im Zuschlagmaterial vorhanden sind, zum allergrößten Teil bereits bei geringen Mischungsverhältnissen in den Beton.



Kurve 1. Gehalt an Verunreinigungen. Kurve 2. Gehalt an Zement.

Fig. 2.

Die Hälfte der gesamten Verunreinigungen ist bereits beim Mischungsverhältnis 1:1, 3/4 beim Mischungsverhältnis 1:3 in den Beton gegangen. Für Mischungen, die magerer sind als 1:10, stehen nur noch im ganzen 8,1 % Verunreinigungen zur Verfügung, diese verteilen sich auf die Mischungsverhältnisse bis 1:100 mit 7,82 und darüber mit 0,28 %.

Wegen der geradlinigen Abhängigkeit der löslichen Bestandteile bezogen auf gleiche Teile Zement vom Mischungsverhältnis, darf man aber nicht auch geradlinige Abhängigkeit der zerstörenden Wirkung in Abhängigkeit von der Menge der löslichen Bestandteile annehmen. Ganz im Gegenteil zeigen schon die Versuche über die Erhärtungsverzögerung von Zement durch Zusatz geringer Mengen Bleioxyd²⁾, daß bei geringfügiger Zunahme der Verunreinigungen ein unverhältnismäßig starker Anstieg der zerstörenden Einwirkung eintreten kann.

¹⁾ EURICH und NIETZSCHE, „Zement“ 1925, Seite 390.

²⁾ B. GARBE, Z. anorg. u. allg. Chem. 169 (1928), 305.

Wie also aus diesen Versuchen hervorgeht, ist bei mageren Mischungsverhältnissen, die wegen der immer steigenden Festigkeits-erhöhung der Zemente mehr und mehr in Anwendung kommen, erhöhtes Augenmerk auf schädliche Beimengungen zu richten. Dieselben Prozentgehalte schädlicher Salze im Zuschlagstoff, die bei fetten Mischungsverhältnissen, wie sie früher bei Anwendung von Zementen, die keine sehr hohe Festigkeit aufwiesen, gebräuchlich waren, keinen merklichen Schaden anrichteten, können bei Anwendung hochwertiger Zemente und deswegen mageren Mischungsverhältnisses zur vollständigen Zerstörung des Betons führen.

Danzig - Langfuhr, Festigkeitslaboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Dezember 1927.

Die Einwirkung von Bleioxyd auf das Erhärten von Portlandzement.

Von BERNWARD GARRE.

Mit 2 Figuren im Text.

Zement und Beton sind mancherlei Zerstörungen ausgesetzt, die entweder von innen oder von außen ihren Anfang nehmen können. Von chemischen Einflüssen, die Zerstörungen von außen am Zement hervorrufen können, sind zu nennen: schädliche Beimengungen der Luft, z. B. SO_2 oder Cl-Gehalt, Grundwasser mit hohem Salzgehalt, insbesondere sauren und organischen Bestandteilen. Schwefel- und zuckerhaltige Bestandteile können Zemente in kurzer Zeit vollständig zerstören.

Gips und Kalk sind in größeren Mengen die Ursache starker Treiberscheinungen, da sie starke Raumvergrößerung bewirken. Von innen können ebenfalls die eben erwähnten Bestandteile zerstörend wirken. Säuren, Basen, Salze, organische Verbindungen können im Anmachewasser vorhanden sein. Außerdem setzt man dem Zement künstlich Salze hinzu, um eine bestimmte Wirkung zu erzielen. Calciumchlorid z. B. erhöht in geringen Mengen die Festigkeit, verringert die Abbindezeit. Öl, Seife macht Beton wasserdicht.

Zu hoher Gehalt aller dieser Zusätze kann sehr gefährlich werden, er kann Treiben des Zementes unter Zerbersten der Masse oder Zerstörung durch chemische Umsetzungen hervorrufen. Im allgemeinen wirken Salzgehalte von mehreren Prozent nicht sehr stark auf die Eigenschaften des Zementes ein. 10—50 gr NaCl im Liter Anmachewasser sind ohne starke Einwirkung, 0,1—0,25 % Zucker, 1—2 % Glucose, 2 % Gerbsäure sind nur von geringer Einwirkung. 3 % iges CaCl_2 erhöht z. B. die Festigkeit von Beton von 331 kg/cm² nach 28 tägiger kombinierter Lagerung auf 500 kg/cm². Bei höheren Zusätzen von CaCl_2 treten Treiberscheinungen auf.

Neutral reagierende Salze können bis zu hohen Prozentsätzen ohne Eintreten von Zerstörungserscheinungen dem Zement zugesetzt werden.

Um so auffälliger ist die im folgenden beschriebene Erscheinung, daß schon $\frac{1}{1000}\%$ Bleioxydzusatz zum Zement die Erhärtung des Zementes in starker Weise beeinflußt.

Portlandzement wurde mit verschiedenen Mengen Bleioxyd unter Zusatz von 28% Wasser innig vermengt und die Eindringtiefe der Vicatnadel¹⁾ zu verschiedenen Zeiten bestimmt.

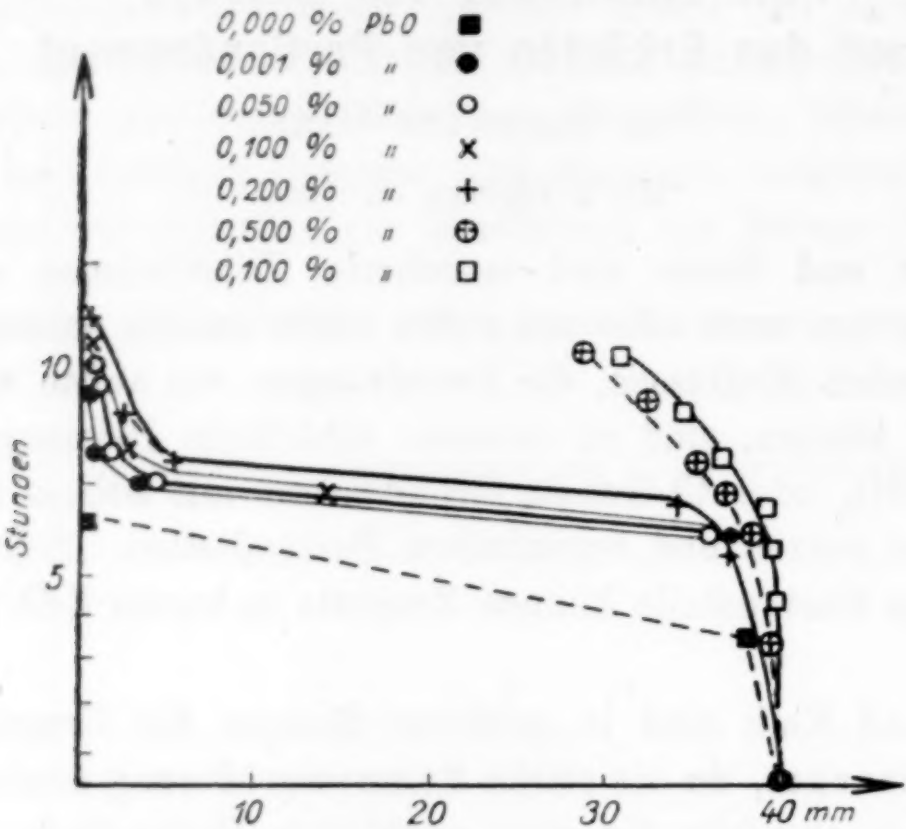


Fig. 1.

0,001% PbO		0,05% PbO		0,1% PbO	
Zeit in Stunden	Eindringtiefe in mm	Zeit in Stunden	Eindringtiefe in mm	Zeit in Stunden	Eindringtiefe in mm
0	40	0	40	0	40
6	37	6	36	6	36
7	3	7	4	7	14
7 ³ / ₄	1	7 ³ / ₄	1	7 ³ / ₄	2
9 ¹ / ₄	0,2	9 ¹ / ₄	0,5	9 ¹ / ₄	1
9 ¹ / ₂	0	9 ³ / ₄	0	10 ¹ / ₄	0,1

0,2% PbO		0,5% PbO		1,0% PbO	
Zeit in Stunden	Eindringtiefe in mm	Zeit in Stunden	Eindringtiefe in mm	Zeit in Stunden	Eindringtiefe in mm
0	40	0	40	0	40
3 ¹ / ₄	39	3 ¹ / ₂	39,5	4 ¹ / ₄	39,7
5 ³ / ₄	37	6	38,5	5 ³ / ₄	39
6 ³ / ₄	34	7	37	6 ³ / ₄	39
7 ¹ / ₂	5	7 ³ / ₄	35	7 ¹ / ₂	36
8 ³ / ₄	2	9	32	8 ³ / ₄	34
9 ³ / ₄	1	10	38	9 ³ / ₄	30
10 ¹ / ₂	0				

¹⁾ Zylindrische Nadel von 1 mm Durchmesser, belastet mit 300 g.

Fig. 1 gibt die Eindringtiefe der Vicatnadel in Abhängigkeit von der Zeit wieder. Der reine Zement hatte einen Erhärtungsbeginn von 4 Stunden 10 Minuten, eine Abbindezeit von 6 Stunden 20 Minuten. Schon durch Zusatz von $\frac{1}{1000}\%$ PbO steigt die Abbindezeit auf $9\frac{1}{2}$ Stunden an, größerer PbO-Zusatz hat weiteres Ansteigen der Abbindezeit zur Folge.

Bis $0,2\%$ PbO-Gehalt zeigt der Zement rasches Ansteigen der Erhärtung etwa Stunden nach dem Anmachen (Fig. 1). Je mehr sich der PbO-Gehalt $0,2\%$ nähert, desto langsamer geht die Erhärtung des Zementes vor sich, nachdem das rasche Erhärtungsintervall durchlaufen ist.

Der Zement mit $0,5\%$ - und $1,0\%$ PbO-Gehalt zeigt das rasche Erhärtungsintervall nicht. Nach 10 Stunden dringt die Nadel noch etwa 30mm tief ein.

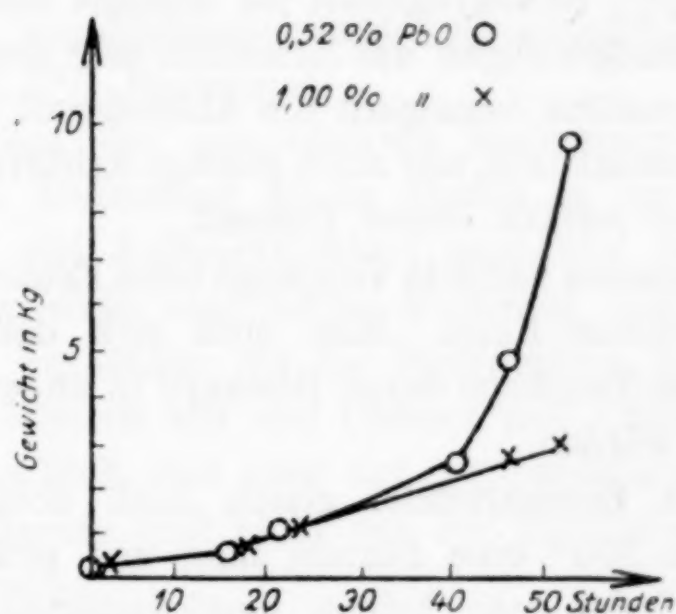


Fig. 2.

0,52 % PbO			1,0 % PbO		
Zeit in Stunden	Eindringtiefe der Nadel in mm	Belastung in g	Zeit in Stunden	Eindringtiefe der Nadel in mm	Belastung in g
0	40	300	0	40	300
16	0		16	0	
$18\frac{3}{4}$	24	762	18	24	762
20	10		20	10	
$21\frac{1}{4}$	2		21	2	
$21\frac{1}{2}$	32	1300	21	32	1300
22	22		22	22	
24	17		24	17	
40	15	2800	40	20	2000
46	15		46	20	
48	20	5000	48	30	3000
54	0	10000	64	25	

20*

Bei 0,52 und 1,0% Gehalt PbO wurde der Erhärtungsvorgang bis 50 Stunden nach dem Anmachen verfolgt. Die Vicatnadel wurde zu diesem Zwecke mit höheren Gewichten belastet. Fig. 2 gibt die Belastung der Vicatnadel, die nötig ist, um vollständiges Eindringen der Nadel in den Zement zu ermöglichen, an.

Wie zu ersehen ist, geht die Erhärtung bei 0,52 und 1,0% PbO bis 40 Stunden ungefähr gleich rasch vor sich. Nach 40 Stunden beginnt der Zement mit 0,52% PbO bedeutend rascher zu erhärten als der mit 1% PbO.

Nach 50 Stunden unter Wasser gelegt, zerfällt der Zement mit 1% PbO sofort, während der Zement mit 0,52% PbO fest bleibt.

Treiben des Zementes tritt bis 1% Bleioxydzusatz nicht ein. (Geprüft nach der verschärften Raumbeständigkeitsprobe, der sog. Kugelprobe.)

Bereits $\frac{1}{1000}$ % Bleioxydgehalt im Zement machen sich durch starke Abbindeverzögerungen des Zementes sehr deutlich bemerkbar. Höhere Bleioxydzusätze verzögern die Abbindezeit weiter, bei mehr als 1% Bleioxydzusatz tritt nur noch geringe Erhärtung des Zementes ein, unter Wasser zerfällt dieser Zement.

Vermutlich spielen kolloide Vorgänge beim Erhärten des Zementes eine ausschlaggebende Rolle. Man muß sich demnach vorstellen, daß diese kolloiden Vorgänge durch Bleioxyd in ungewöhnlich starkem Maße beeinflußt werden.

Erhitzt man Zementwürfel gleich nach dem Anmachen mit Wasser auf etwa 300° eine Stunde lang und prüft die Festigkeit der Würfel, so findet man keinen Festigkeitsunterschied zwischen den mit Bleioxyd und den ohne Bleioxyd hergestellten Würfeln. Diese Versuche stehen im Einklang mit der eben entwickelten Anschauung über die Wirkung des Bleioxyds.

Danzig-Langfuhr, Festigkeitslaboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Dezember 1927.

Direkte oxydimetrische Bestimmung von Perchlorat neben großen Mengen von Chlorat und Chlorid.

VON EUGEN SPITALSKY UND S. JOFA.

Im Zusammenhang mit der Untersuchung der Nebenbildung von Perchlorat bei elektrolytischer Darstellung von Chlorat aus Kochsalz¹⁾ mußten wir zunächst eine genügend zuverlässige, einfache und dabei exakte Methode für die Bestimmung von Perchlorat in Arbeitselektrolyten besitzen. Der Arbeitselektrolyt ist eine gesättigte Lösung von Natriumchlorat und -chlorid mit einem Gehalt von etwa 1,3—1,5% Bichromat.

Dem Problem der quantitativen Bestimmung von Perchlorat wird wegen der Bedeutung dieses Stoffes in der Technik (Sprengstoffe, Salpeter) viel Aufmerksamkeit gewidmet und es finden sich in der Literatur viele analytische Methoden beschrieben; sie sind aber alle wenig brauchbar für die Bestimmung kleiner Mengen von Perchlorat im Gemisch mit viel Chlorat und Chlorid, weil sie entweder zu umständlich sind oder auf der Berechnung des Perchloratgehaltes als Differenz und nicht auf der Bestimmung dieses Stoffes als solchem beruhen.

Eine der neuesten ist die von MONIER²⁾ vorgeschlagene und von K. A. HOFFMANN und HAHN³⁾ verfeinerte Methode, die darin besteht, daß die durch gegenseitige Einwirkung von Perchlorat und einer Lösung von Methylenblau erhaltenen verschieden gefärbten Lösungen und die sich bildenden Niederschläge mit Standardlösungen, sowie Niederschlägen colorimetrisch verglichen werden. Die Methode hat vor allen anderen den Vorzug, daß sie auf der Reaktion des Perchlorats als solchen mit Methylenblau beruht, erfordert aber spezielle Zubereitung von vergleichbaren Standardlösungen und ist von dem Gehalt anderer Salze abhängig.

¹⁾ SPITALSKY, SOKOLOFF UND WEINTRAUB, *Russische Zeitschrift für angewandte Chemie*, Bd. 1, S. 76 und Bd. 2 (1925), 69.

²⁾ MONIER, *Arch. Sc. phys. et nat. Genua* [4] 42 (1916), 210; *Ann. chem. analyt. appl.* 22, S. 1 Zbl. 1917 I, 816; II, 132.

³⁾ K. A. HOFFMANN, *Ber.* 43 (1910), 2627; 58 (1925), 2748.

Andererseits gibt es viele andere Methoden der Bestimmung von Perchlorat im Gemisch mit Chlorat, die in dem Sinne einander nahe stehen, daß der Gehalt an Perchlorat als Differenz von zwei analytischen Bestimmungen berechnet wird.

1. Die Methode von SCHERINGA¹⁾ und CZAPSKI.²⁾ Durch Glühen einer trockenen Probe wird gasometrisch die Gesamtmenge des Chlorats- und Perchloratsauerstoffs bestimmt, worauf nach einer der gewöhnlichen Methoden der Gehalt von Chlorat in einer besonderen Probe gefunden wird. Die Differenz zwischen der Gesamtmenge von Sauerstoff und der Menge von Chloratsauerstoff ist gleich der Sauerstoffmenge im Perchlorat.

2. Die von CARNOT³⁾, BLATTNER und BRASSEUR⁴⁾, MARQUEYROT⁵⁾, LEHNER und TOSSEKUD⁶⁾ vorgeschlagenen Methoden bestehen darin, daß eine trockene Mischung aus Perchlorat, Chlorat und Chlorid mittels Durchglühen mit Sand, Kalk und anderem in Chlorid verwandelt und der Gesamtgehalt an Chlorion nach VOLHARD ermittelt wird. Darauf findet man durch Subtraktion der Mengen des Chlorions aus Chlorat und Chlorid, die in besonderen Proben festgestellt werden, die Menge von Perchlorat.

3. Chlorat und Perchlorat reduziert man bis zu Chlorid mittels $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in einer Alkalilösung [(SJOLEMMMA⁷⁾] oder mittels $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ in einer Säurelösung (H_2SO_4) [(ROTHMUND⁸⁾, KÖNIG⁹⁾, KNECHT¹⁰⁾]. Der Gesamtgehalt an Chlorid wird alsdann nach VOLHARD bestimmt. Subtrahiert man davon den Gehalt an Chlorat- und Chloridchlorionen, welche mittels gewöhnlicher Methoden in besonderen Proben gefunden werden, so erhält man die Menge des Perchlorats.

¹⁾ SCHERINGA, *Pharm. Weckblad* 48, 15 Zbl. 1911, I 508.

²⁾ CZAPSKI, *Z. analyt. Chem.* 57 (1918), 488.

³⁾ CARNOT, *Compt. rend.* 122 (1896), 452—54.

⁴⁾ BLATTNER und BRASSEUR, *Bull. Soc. chem. Paris* 19, 539; *Chem.-Ztg.* 24 (1900), 767.

⁵⁾ MARQUEYROT, *Ann. Chem. analyt. appl.* 16 (1911), 167.

⁶⁾ LEMB und MORDEN, *Journ. Amer. chem. Soc.* 34 (1912), 812; LEHNER und TOSSEKUD, *Journ. Amer. chem. Soc.* 44 (1922), 611; DITRICH und BOLLENBACH, *Ber.* 38 (1905), 751; BLANGEY, *Chem.-Ztg.* 43 (1919), 691; WIHTLER, *Chem.-Ztg.* 21 (1897), 75; SEUTFEN, *Ztschr. f. d. ges. Schießwesen* 12 (1917), 17; KREIDER, *Z. anorg. Chem.* 10 (1895), 277.

⁷⁾ SJOLEMMMA, *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 127.

⁸⁾ ROTHMUND, *Z. anorg. Chem.* 62 (1909), 108.

⁹⁾ KÖNIG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 120 (1922), 48.

¹⁰⁾ KNECHT, *Chem. Ztg.* 33 (1909), 1188.

4. Nach ROTHMUND¹⁾ [auch KÖNIG²⁾, KNECHT³⁾, ROTHMUND und BURGSTALLER⁴⁾] wird zuerst mit Hilfe eines Salzes des dreiwertigen Titans die Gesamtmenge von Perchlorat und Chlorat oxydimetrisch bestimmt, worauf die in einer besonderen Probe gefundene Menge des Chlorats subtrahiert und so der Gehalt an Perchlorat berechnet wird.

5. BLATTNER und BRASSEUR⁵⁾, späterhin auch SCHERINGA und CZAPSKI machten den Vorschlag, zur Bestimmung des Perchlorats im Chlorat das schwefligsaure Gas zu gebrauchen. Eine bestimmte Portion des zu analysierenden Stoffes in Wasser aufgelöst, bearbeiteten sie mit Schwefeldioxyd bis zur vollen Reduktion des Chlorats zum Chlorid. Die eine Hälfte der so bearbeiteten Flüssigkeit wurde zur Bestimmung des Chlorats als Chlorid nach VOLHARD benutzt; die andere Hälfte der Lösung wurde eingedampft, der Rückstand bis zur Umwandlung des Perchlorats ebenfalls in Chlorid geglüht, woraufhin die Gesamtmenge des Chlorids bestimmt wurde. Die Differenz muß den Gehalt von aus Perchlorat stammendem Chlorion ergeben.

Jedoch dürften diese Methoden in Gegenwart großer Mengen von Chlorat und Chlorid nicht genügend genau sein, da der mögliche Fehler beim Berechnen relativ kleiner Mengen Perchlorat unter solchen Bedingungen dem Gehalt desselben nahe kommen oder sogar denselben überschreiten kann.

Für unsere Untersuchung war eine Methode zur direkten Bestimmung eines jeden der Salze und jedenfalls des Perchlorats als solchen zu finden. Es schien uns am zweckmäßigsten, das so verschiedene Verhalten von Perchlorat und Chlorat gegenüber Reduktionsmitteln in der Lösung zu benutzen, und darauf die getrennte oxydimetrische Bestimmung des Perchlorats und des Chlorats zu gründen. Es hat sich nun für unseren Fall das überhaupt von SCHERINGA vorgeschlagene Schwefeldioxyd als ein ausgezeichnetes selektives Reduktionsmittel erwiesen, indem es das Chlorat quantitativ zu Chlorid reduziert, ohne das Perchlorat irgendwie zu verändern und dabei selbst in Schwefelsäure übergeht, welche in relativ verdünnten Lösungen kein Oxydationsmittel darstellt und deswegen die weitere oxydimetrische Bestimmung von Perchlorat keineswegs stören kann.

¹⁾ l. c.

²⁾ l. c.

³⁾ l. c.

⁴⁾ ROTHMUND und BURGSTALLER, *Chem. Ztg.* **33** (1909), 1245.

⁵⁾ BLATTNER und BRASSEUR, *Chem.-Ztg.* **24** (1900), 767 u. 793.

Von den Reduktionsmitteln, die auf das Perchlorat einwirken können, ist, wie es die Arbeiten von ROTHMUND¹⁾, WILLIAMS²⁾, KLING und LASSIER³⁾, KÖNIG⁴⁾, BREDIG und MICHEL⁵⁾ zeigten, am geeignetsten für die oxydimetrische Bestimmung von Perchlorat das dreiwertige Titanchlorid in saurer Lösung.

Indem nun die Einwirkung von dreiwertigem Titan auf das Perchlorat stark saure Lösung erfordert, macht sich die Bildung von Schwefelsäure aus Schwefeldioxyd nur noch bequem und verlangt keine Neutralisation.

Die obenerwähnten Versuche (BLATTNER und BRASSEUR, SCHERINGA, CZAPSKI), das schwefligsaure Gas zur analytischen Bestimmung von Perchlorat zu gebrauchen, haben mit unserer Methode nur sehr wenig Gemeinsames und lösen keinesfalls die von uns gestellte Aufgabe, wenn sie ihr Ziel überhaupt erreichen.

In der Tat:

1. Die Bestimmung von Chlorat als Chlorid nach seiner Zersetzung durch Schwefeldioxyd ist nicht zulässig, weil dabei unumgänglich ein Verlust von Chlor in Form von Sauerstoffverbindungen stattfindet.

2. Das Eindampfen und das darauffolgende Glühen des Rückstandes, der große Mengen von Schwefelsäure und Chlorid enthält, führt zum Verlust von Chlorid in Form von Chlorwasserstoff, oder erfordert große Mengen neutralisierender Mittel, was seinerseits zu Fehlern beim Bestimmen des Chlorids führt.

3. Die Kompliziertheit des ganzen Prozesses der Bestimmung von Perchlorat, der aus einer ganzen Reihe von Manipulationen besteht, von denen jede mit der Möglichkeit selbständiger Fehler und Verluste verbunden ist, macht wiederum die Methode unzuverlässig.

4. Endlich ist die Bestimmung des Perchlorats nicht als solches, sondern als Differenz der Ergebnisse mehrerer verschiedener Bestimmungen mit allen Nachteilen solcher indirekten Methoden behaftet.

Die von uns gebrauchte Methode, nämlich die unmittelbare oxydimetrische Bestimmung von Perchlorat als solchem (nach ROTHMUND) nach vorheriger vollständiger Reduktion des anwesenden Chlorats durch Schwefeldioxyd und vollständigem Entfernen des

¹⁾ ROTHMUND, *Z. anorg. Chem.* 62 (1909), 108.

²⁾ WILLIAMS, *Chem. News* 119 (1919), 8.

³⁾ KLING und LASSIER, *Chem. et Industr.* 4 (1921), 324.

⁴⁾ KÖNIG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 120 (1922), 48.

⁵⁾ BREDIG u. MICHEL, *Z. phys. Chem.* 100 (1922), 124.

Schwefeldioxyds, wobei in einer besonderen Probe das Chlorat als solches ebenso oxydimetrisch bestimmt werden kann, ist, soviel uns bekannt, von niemandem beschrieben worden, und wir führen deshalb hier die folgenden Resultate unserer Arbeit an.

I. Die Vollständigkeit der Reduktion von Chlorat durch schweflige Säure.

Die erste Aufgabe unserer experimentellen Untersuchung war dahin gerichtet, die Bedingungen quantitativer Reduktion von Chlorat zu Chlorid mit Hilfe von schwefligsaurem Gase, und die Bedingungen der darauffolgenden Entfernung der schwefligen Säure aus der Lösung klarzulegen.

In einen Kolben von 100 cm³ wurden verschiedene Mengen (5,0 bis 15 cm³) einer 50%-Lösung NaClO₃ genommen und auf 30—80 cm³ verdünnt, worauf in der Kälte durch diese Lösung schwefligsaures Gas durchgelassen wurde. Anfangs wird das Gas gierig aufgesogen, die Lösung wird warm und diese selbst, sowie auch der Raum über derselben nehmen infolge des sich entwickelnden Chlors und seiner Oxyde eine gelbe Färbung an.¹⁾ Allmählich entfärben sich die Flüssigkeit und der Raum darüber, während die Lösung sich inzwischen abkühlt. Nach 20—30 Minuten nach der Entfärbung ist die Reaktion praktisch zu Ende. Die in der Lösung rückständig gebliebene schweflige Säure kann praktisch dadurch völlig entfernt werden, daß man durch die beinahe bis zum Sieden erhitzte Flüssigkeit einen Strom von Luft oder Kohlendioxyd durchläßt.

Die folgende Tabelle gibt die Ergebnisse der Prüfung einzelner auf diese Weise bearbeiteten Proben auf den restierenden Chloratgehalt an, zu dessen Bestimmung jede, wie beschrieben, mit SO₂ bearbeitete Probe mit FeSO₄ nach LUNGE und ROSENBAUM²⁾ gekocht und das überschüssige FeSO₄ mit Permanganat abtitriert wurde.

¹⁾ Will man, um das überschüssige schwefligsaure Gas auszunützen, mehrere Analysenproben gleichzeitig mit SO₂ reduzieren, dann muß man sich bei der Nacheinanderschaltung der Kolben vor einer möglichen Explosion hüten und einen neuen Kolben erst dann einschalten, wenn die Flüssigkeit und das Gas in dem vorhergehenden Kolben sich schon entfärbt haben. Bei der Bearbeitung einer einzelnen Probe mit SO₂ haben wir auch ohne Abkühlung der Flüssigkeit keine Explosionsfälle beobachtet.

²⁾ LUNGE, Chem. Techn. Untersuchungsmethoden 1921, S. 991; ROSENBAUM, Z. angew. Chem. (1893), 81.

Tabelle 1.

Nr. der Versuche	1	2	3	4	5	6	7
Verbrauchtes FeSO_4 , umgerechnet auf $\text{cm}^3 \text{KMnO}_4$ von $T = 0,1074$ -n.	0,10	0,00	0,05	0,00	0,05	0,03	0,05
Äquiv. von NaClO_3 zurückgeblieben in der betreffenden Probe	0,00001	—	0,000005	—	0,000005	0,000003	0,000005

Wie man sieht, ist die Reduktion des Chlorats durch schweflige Säure praktisch vollständig und ebenso die Entfernung der Reste von schwefliger Säure.

II. Die Prüfung der Rothmund'schen Methode der Perchloratbestimmung in Anwendung auf unsere Aufgabe.

In der nächst folgenden Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Analyse von chemisch reiner Lösung von KClO_4 mittels TiCl_3 nach ROTHMUND angegeben.

10 cm^3 -Lösung von KClO_4 ($T_{\text{KClO}_4} = 0,491$ oxyd. Äquiv.), verdünnt mit 30 cm^3 Wasser und 20—60 cm^3 H_2SO_4 (1:4), wurden in einen Rundkolben von 400 cm^3 gebracht. Der Kolben war zum Einleiten von Kohlensäure mit zwei Röhren versehen.

Durch die Lösung wurde während 15 Minuten Kohlensäure geleitet, wonach durch die zweite Öffnung im Stopfen eine Lösung von TiCl_3 , die nach ROTHMUND hergestellt und mit Permanganat kontrolliert war, zugegeben wurde. Das kurze Rohr wurde ferner mit einem langen Rohr ($\frac{3}{4}$ Meter) verbunden, das zur Kondensation

Tabelle 2.

KClO_4 ge- nom- men Gr.- Äquiv.	H_2SO_4 (1:4) cm^3	TiCl_3 -Lös.		Dauer des Kochens St.	Zugeg. n. Red.		KMnO_4 verbr. b. Rücktitration cm^3	TiCl_3 -verbr. bei Red. in cm^3 der KMnO_4 -Lösung cm^3	KClO_4 gefun- den Gr.- Äquiv.	Differenz gen.-gef. Gr.-Äquiv.	Fehler %
		cm^3	Entspr. einer Lös. v. KMnO_4 $= 0,01474$ -n. cm^3		Wasser cm^3	MnSO_4 -Ls. cm^3					
0,004910	50	34,90	54,75	2	200	20	9,50	45,25	0,004860	— 0,000050	— 1,02
0,004910	50	35,00	54,96	1St.30M.	200	20	9,70	45,26	0,004862	— 0,000048	— 0,98
0,004910	20	40,15	63,00	1St.40M.	200	—	17,40	45,60	0,004897	— 0,000013	— 0,25
0,004910	20	40,05	62,90	1	200	—	17,20	45,70	0,004908	— 0,000002	— 0,04
0,004910	60	50,70	78,58	1	200	—	33,00	45,58	0,004895	— 0,000015	— 0,31
0,004910	50	50,90	78,88	1St.20M.	200	—	33,08	45,80	0,004919	+ 0,000009	+ 0,18

des Wasserdampfes diene. Das Reaktionsgemenge wurde binnen 1—1½ Stunden bei beständigem und schwachem Durchleiten von Kohlensäure gekocht. Nachdem die Lösung abgekühlt war, entfernte man das lange Rohr und fügte durch das kurze 200 cm³ reines, kaltes Wasser hinzu. Das Wasser war vorher durch Kochen und Durchleiten von Kohlensäure von der Luft befreit. Das überschüssige TiCl_3 wurde in einer CO_2 -Atmosphäre mit Permanganat zurücktitriert.

Es ist übrigens von uns die Beobachtung gemacht worden, daß beim Hinzufügen von MnSO_4 -Lösung vor dem Abtitrieren des überschüssigen dreiwertigen Titans mit Permanganat, wie es ROTHMUND und KÖNIG vorgeschlagen haben, das Erkennen des Reaktionsendes dadurch erschwert wird, daß dabei die Färbung des KMnO_4 -Überschusses nicht lila-rot, wie gewöhnlich, sondern gelb-braun, und zwar sehr veränderlich an Intensität und Schattierung ist. Unsere speziell vorgenommenen Versuche zeigten, daß, falls die Lösung genügend verdünnt wird, die Anwesenheit von Chloriden nicht mehr störend bei der Titration wirkt und die ersten paar Tropfen der Lösung KMnO_4 ohne vorherigen Zusatz von MnSO_4 eine intensive Färbung verursachen, die etwa 2—3 Minuten anhält, während eine gleiche Lösung mit demselben Gehalt und derselben Verdünnung von Chlorid und Schwefelsäure in Gegenwart von MnSO_4 -Lösung sogar nach fünf Tropfen keine charaktervolle Färbung bekommt; je mehr MnSO_4 hinzugefügt wird, desto schwieriger ist das Ende der Titration zu kennzeichnen und desto mehr wird Permanganat zur Titration verbraucht.

Aus der Tabelle 2 sieht man, daß das Hinzufügen von 20 cm³ MnSO_4 -Lösung¹⁾ den Fehler der Bestimmung von 0,25% bis auf 1,0% vergrößert.

Darauf fußend, haben wir bei den folgenden Analysen das überschüssige TiCl_3 ohne Zusatz von MnSO_4 vorgenommen, dabei aber mußte das Reaktionsgemisch mit 200—250 cm³ reinem, luftfreiem Wasser verdünnt werden.

III. Die Prüfung der neuen Methode durch Untersuchung einer chemisch reinen 50%igen Lösung von Natriumchlorat auf den Gehalt an Perchlorat.

10 cm³ 50%ig chemisch reiner Lösung von NaClO_3 wurden mit schwefligsaurem Gase, wie schon im I. Teile beschrieben, bearbeitet.

¹⁾ Nach REINHARDT: 67 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ + 138 cm³ N_2PO_4 (sp. Gew. 1,7) + 130 cm³ H_2SO_4 (sp. Gew. 1,82) + Wasser bis 1 Liter.

Die Flüssigkeit wurde dann nach dem Entfernen von schwefliger Säure in einen Reagenskolben gebracht, mit 10–20 cm³ TiCl₃-Lösung versetzt und mit Permanganat zurücktitriert — auf Perchlorat geprüft. (Vgl. Teil II.) Schwefelsäure wurde zum Ansäuern nicht mehr hinzugefügt, da bei der Reduktion von Chlorat durch schwefligsaures Gas auf 1 g Chlorat 2,76 g 100% ige H₂SO₄ entstehen.

Tabelle 3.

TiCl ₃ -Lösung zugefügt		Dauer des Kochens Stunden	Wasser zugegeben nach der Reduktion cm ³	KMnO ₄ verbraucht bei Rücktitration cm ³	Abweichung in Gr.-Äquiv.
cm ³	Entsprechend einer KMnO ₄ -Lös. 0,1074-n. cm ³				
14,15	21,90	1	250	21,80	0,000011
13,22	20,50	1 St 40 M.	250	20,70	0,000021
15,10	23,30	1 St. 20 M.	250	23,30	0,000000
12,10	17,50	1	250	17,40	0,000011
14,40	21,23	1	250	21,20	0,000003
14,15	21,93	1	250	21,80	0,000014
13,76	21,29	1 St. 30 M.	250	21,05	0,000026

Man sieht aus der Tabelle 3 (Kolumne 2, 5 und 6), daß bei der tatsächlichen Abwesenheit des Perchlorats die Bearbeitung der Lösung mit schwefligsaurem Gase zwecks Reduktion von Chlorat keine Reste hinterläßt, welche auf das TiCl₃ einwirken und so dadurch die Zuverlässigkeit der nachfolgenden, direkten Perchloratbestimmung irgendwie beeinträchtigen könnten.

IV. Bestimmung von Perchlorat in Gegenwart von viel Chlorat.

Es wurde ein Gemenge von 5 oder 2,5 cm³-Lösung von KClO₄ (T_{KClO₄} = 0,491 oxyd. Äquiv.) + 10 cm³ 50% -Lösung NaClO₃ + 10

Tabelle 4.

KClO ₄ ge- nommen Gr.- Äquiv.	TiCl ₃ -Lös. zugefügt		KMnO ₄ ver- braucht bei Rück- titration cm ³	TiCl ₃ verbr. bei Red. in cm ³ d. KMnO ₄ - Lösung cm ³	KClO ₄ ge- funden Gr.- Äquiv.	Differenz gen.-gef. Gr.-Äquiv.	Fehler
	cm ³	Entsprechend einer KMnO ₄ -Lös. 0,1074-n. cm ³					
0,002455	27,50	42,63	19,50	23,12	0,002483	+0,000028	+1,03 %
0,002455	23,95	37,20	14,55	22,65	0,002432	-0,000023	-0,94
0,002455	24,00	36,70	14,04	22,66	0,002433	-0,000022	-0,88
0,001228	16,85	25,30	13,65	11,65	0,001246	+0,000018	+1,40
0,001228	15,97	24,03	12,04	11,63	0,001246	+0,000018	+1,40
0,001228	12,05	18,35	6,90	11,45	0,001230	+0,000002	+0,16

Mittlerer Fehler +0,000004 | +0,36 %

bis 50 cm³ H₂O hergestellt. Dieses Gemisch wurde zuerst mit schwefligsaurem Gase bearbeitet (vgl. Teil I), worauf TiCl₃ hinzugegeben und die Lösung auf Perchlorat analysiert wurde (vgl. Teil II).

V. Bestimmung von Perchlorat in Lösung, die neben beträchtlichen Mengen von Chlorat viel Chlorid und auch noch Chromat enthält.

Um der Zusammensetzung der Lösungen elektrolytischer Arbeitsbäder bei der Herstellung von Chlorat aus Kochsalz näher zu treten, haben wir auf künstliche Weise ein Gemenge hergestellt, das

0,2455 Äquiv. in 1 Liter KClO₄,
 50 % „ NaClO₃,
 8 % „ NaCl,
 1,3—1,5 % „ Na₂CrO₄
 enthielt.

10 cm³ solcher Lösung, bis auf 50 cm³ verdünnt, wurden, wie es schon früher besprochen, mit schwefligsaurem Gase bearbeitet, wonach das Perchlorat durch Kochen mit TiCl₃ und Abtitrierung des Überschusses von TiCl₃ mit Permanganat bestimmt wurde. Die Gegenwart des Chlorids sowie der oben erwähnten Menge von Chromat, wie es aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist, hat keinen merklichen Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmung von Perchlorat.

Die Färbung (grün-blau), die durch die Gegenwart des reduzierten Chromats in der gebrauchten Verdünnung (10 cm³ der Probe in 200 cm³ Wasser gelöst) verursacht ist, erschwert das Erkennen vom Titrationsende des überschüssigen TiCl₃ mit Permanganat gar nicht.

Tabelle 5.

KClO ₄ ge- nommen Gr.- Äquiv.	TiCl ₃ -Lös. zugefügt		KMnO ₄ ver- braucht bei Rück- titration cm ³	TiCl ₃ verbr. bei Red. in cm ³ d. KMnO ₄ - Lösung cm ³	KClO ₄ ge- funden Gr.- Äquiv.	Differenz gen.-gef. Gr.-Äquiv.	Fehler
	cm ²	Entsprechend einer KMnO ₄ -Lös. 0,1074-n. cm ³					
0,002455	25,00	37,75	15,40	22,35	0,002401	-0,000054	-2,2 %
0,002455	25,00	37,75	14,95	22,80	0,002449	-0,000006	-0,24
0,002455	25,00	37,75	15,10	22,65	0,002433	-0,000022	-0,90
0,002455	24,95	37,67	15,00	22,67	0,002435	-0,000020	-0,82
0,002455	26,10	39,41	16,66	22,75	0,002443	-0,000012	-0,47
0,002455	25,00	37,75	14,85	22,90	0,002459	+0,000004	+0,16

Mittlerer Fehler -0,000018 | -0,74 %

Zusammenfassung.

1. Das Schwefeldioxyd reduziert das Chlorat in seinen Lösungen (von 5—20 %) zum Chlorid praktisch vollständig, ohne auf das Perchlorat einzuwirken.

2. Die rückständige schweflige Säure wird binnen 10—15 Minuten durch Kochen der Lösung oder Durchleiten von Luft oder Kohlensäure aus der Lösung völlig entfernt.

3. Das nach dem Zersetzen von Chlorat in der Lösung zurückbleibende Perchlorat kann mit TiCl_3 in stark saurer Lösung nach ROTHMUND genau bestimmt werden.

4. Die bei der Reduktion des Chlorats mit schwefliger Säure entstehende Schwefelsäure ist für die oben erwähnte Reaktion — Oxydation von TiCl_3 durch Perchlorat — gerade eben notwendig.

5. Die Anwesenheit beträchtlicher Mengen von Chlorid wirkt nicht ein auf die Genauigkeit der Titration des überschüssigen TiCl_3 mit Permanganat, falls man das Reaktionsgemenge vor der Titration genügend mit Wasser verdünnt hat.

6. Die Anwesenheit kleiner Mengen von Chromaten wirkt auch nicht störend auf die beschriebene Analyse ein.

7. Der Fehler einzelner Bestimmungen von Perchlorat in Gegenwart von Chlorat, Chlorid und Chromat schwankt in den Grenzen: $\pm 0,000025$ Äquiv. (= 0,43 Milligramm KClO_4).

8. Die von uns ausgearbeitete Methode erlaubt also kleine Mengen von Perchlorat in elektrolytischen Bädern und überhaupt in Gegenwart von Chlorat, Chlorid und Chromat analytisch zuverlässig und genau, und zwar unmittelbar als solches, oxydimetrisch zu ermitteln.

*Moskau, Laboratorium für physikalische Chemie der Universität,
1. Dezember 1927.*

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 1927.

Florentium. II.

VON LUIGI ROLLA und LORENZO FERNANDES.

A. W. NOYES diskutiert in dieser Zeitschrift¹⁾ die Frage unserer Priorität in der Entdeckung des Elements 61 und kommt zu dem Schlusse, daß diesem Elemente nicht der Name Florentium, sondern Illinium zukäme.

Er bemerkt, daß „ein Veröffentlichen in versiegeltem Päckchen“ gleichbedeutend sei mit dem nicht völligen Sicher-Sein der eigenen Ergebnisse.

Es ist unsere Pflicht, diese Vermutung als irrtümlich abzuweisen.

Es ist lediglich ein Beweis für die Ernsthaftigkeit und unser wissenschaftliches Gewissen, daß wir es vorgezogen haben, die ersten Ergebnisse unserer Forschung in einem versiegelten Päckchen zu beschreiben, das an die Kgl. Accademie dei Lincei gerichtet war, und dessen Text dann vollständig veröffentlicht wurde, damit man seinen Inhalt beurteilen könne, als sie sofort der Öffentlichkeit zu übergeben.

Wir hätten gewünscht, mit der Veröffentlichung erst dann beginnen zu können, wenn unsere Untersuchungen bereits der endgültigen Lösung entgegengegangen wären. D. h., es war nicht unsere Absicht, lediglich die Notiz der Identifikation zu veröffentlichen, sondern auch die Diskussion der Fraktionierungsmethoden und der notwendigen Verfahren zur Anreicherung des neuen Elements.

Hingegen sahen wir uns genötigt, in aller Eile die ersten Ergebnisse zu veröffentlichen, da die Arbeiten der amerikanischen Chemiker erschienen waren, in denen deren Untersuchung beschrieben war, die sicherlich nicht weiter gediehen war als die unsere.

Andererseits muß man Herrn Prof. NOYES auch vom rechtlichen Standpunkte aus daran erinnern, daß sonst die Institution des versiegelten Päckchens, die aus dem hauptsächlichen Zwecke hervorgegangen ist, die Rechte der Priorität zu schützen, und die

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 168 (1927), 264.

den Wert einer gesetzlichen Handlung besitzt, an sich völlig wirkungslos wäre.

Auch die Bemerkung des Herrn Prof. NOYES kann einer solchen Institution nicht ihren rechtmäßigen Wert nehmen.

Sodann ist es außerordentlich merkwürdig, daß W. A. NOYES, der in dieser Polemik die Aufgabe des Beschützers übernommen hat, nun dazu kommt, eine Frage zu betrachten, an deren mögliche Diskussion er in seinem letzten Briefe in der „Nature“ nicht einmal gedacht hatte, indem er nämlich ohne weiteres als Datum unserer Entdeckung den Juni 1924¹⁾ annimmt.

Erst nachdem sich nach unserer erschöpfenden Antwort²⁾ herausgestellt hat, daß die von den amerikanischen Chemikern vor 1924 veröffentlichten Arbeiten keinen beweisenden Wert besaßen, sucht man nunmehr über dieses Datum zu diskutieren.

Stark in unserem Rechte halten wir ohne weiteres die rechtliche Notwendigkeit für erwiesen, daß sich das neue Element Florentium nenne.

¹⁾ 26. Februar 1927.

²⁾ *Gazz. chim. Ital.* 57 (1927), 290; *Z. anorg. u. allg. Chem.* 163 (1927), 40; *Nature* 119 (1927), 637.

Florenz, Istituto di chimica generale della R. Università.

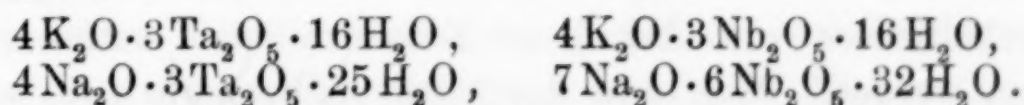
Bei der Redaktion eingegangen am 7. Dezember 1927.

Über die Fällbarkeit der Erdsäuren durch Natriumverbindungen und die quantitative Trennung des Wolframs von Tantal und Niob.¹⁾

Von WALTER RAYMOND SCHOELLER und KARL JAHN.

Unter den Erdsäureverbindungen gebricht es bekanntlich an leicht darstellbaren, nichtkolloidalen, wasserbeständigen Derivaten, und dieser Umstand muß als der Hauptgrund für die Ungenauigkeit vieler in der Erdsäureanalyse gebräuchlichen Arbeitsmethoden angesehen werden. Unvollständige Flockung, Adsorptionserscheinungen und Bildung komplexer Mischniederschläge gehören zu den Schwierigkeiten, die hier dem Analytiker das exakte Arbeiten erschweren oder gar ganz vereiteln. Ein wahrer Fortschritt wird auf dem fraglichen Gebiet dann erzielt worden sein, wenn es gelingt, Niederschläge von bestimmter Zusammensetzung oder kristallinischer Beschaffenheit zu erhalten und zugleich die Bildung störender Komplexe zu verhindern. Von solchen Betrachtungen ausgehend haben wir die Alkalisalze der Erdsäuren einem Studium unterworfen, und auf Grund der gesammelten Erfahrungen neue Methoden zur Trennung des Wolframs von Tantal und Niob ausgearbeitet.

Tantalate und Niobate der Alkalien werden erhalten, wenn die Pentoxyde mit Alkalihydroxyd oder -carbonat geschmolzen werden; infolge der Schwerlöslichkeit der Natriumsalze können letztere außerdem noch durch Fällung der Kaliumsalzlösungen mit Natriumverbindungen dargestellt werden. Von praktischer Bedeutung sind folgende Salze:



Mit Ausnahme des Natriumnibats handelt es sich also um die „Hexa-“ oder 4:3 Verbindungen. In der Literatur wird Natriumnibat häufig als Hexa- oder als Metaniobat (NaNbO_3) angesprochen, doch pflichten wir BEDFORD²⁾ bei, daß dem gefällten Salz die 7:6 Formel zukommt.

¹⁾ Originalabhandlungen: *Analyst* 51 (1926), 613—620; 52 (1927), 504—514. Freie abgekürzte Übersetzung von W. R. SCHOELLER.

²⁾ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 27 (1905), 1216.

Erster Teil.

Fällung der Erdsäuren durch Natriumsalze.

A. Fällung in konzentrierter Lösung.

Konzentrierte Lösungen von Kaliumtantalat und -niobat werden nicht nur durch Natriumhydroxyd, sondern auch durch Carbonat, Nitrat und Chlorid kristallinisch gefällt. Daß beim analytischen Arbeiten vorzugshalber neutrale Salze zur Anwendung gelangen sollen, liegt auf der Hand. Schließlich blieben wir beim Natriumchlorid, als dem zugänglichsten und billigsten Reinreagens.

Zur Orientierung über die Vollständigkeit der Fällung wurden folgende Löslichkeitsbestimmungen angestellt. Verwendet wurde eine Lösung, die in 20 cm³ je 0,076 Ta₂O₅ und 0,046 g Nb₂O₅ als Kaliumsalz enthielt. Die abgemessenen 20-cm³-Anteile wurden dann, wie in der Tabelle angegeben, mit festem Natrium Salz versetzt, und zwar mit oder ohne Zusatz von Kaliumcarbonat; nach dem Stehen über Nacht wurde filtriert, und die in den Filtraten restierende Erdsäure durch Kochen mit einem geringen Überschuß von Essigsäure gefällt.

Fällungsmittel	g Erdsäure in 20 cm ³ Filtrat	
	Kein K ₂ CO ₃	Zusatz von 3 g K ₂ CO ₃
NaNO ₃ , gesättigt	0,0008	0,0026
„ ² / ₃ „	0,0003	0,0016
„ ¹ / ₃ „	0,0005	0,0142
NaCl, gesättigt	0,0005	0,0014
„ ² / ₃ „	0,0004	0,0019
„ ¹ / ₂ „	0,0008	0,0426

Aus den Zahlen ist ersichtlich, daß Natriumchlorid und -nitrat ungefähr dieselbe fällende Wirkung ausüben, sei es in gesättigter oder halbg gesättigter Lösung; dagegen erhöht Kaliumion die Löslichkeit, besonders in der halbg gesättigten Chloridlösung.

Zusammensetzung der Niederschläge. Die Bestimmung des Verhältnisses von Alkali zu Erdsäure wird weiter unten besprochen werden. Was nun das Alkali selbst anbetrifft, so stellten wir fest, daß die Niederschläge einen geringen, veränderlichen Kaligehalt zeigen, welcher in keinem einfachen molekularen Verhältnis zur Erdsäure steht: in einem Natriumtantalatpräparat ergab sich ein molekulares K₂O:Na₂O-Verhältnis von 1:13,977; in einem Natriumniobatniederschlag dagegen war das Verhältnis 1:9,720. Da wir diesem geringen Kaligehalt keine praktische analytische Bedeutung beimessen, haben wir ihn nicht näher studiert; bis auf

weiteres sind wir der Ansicht, daß es sich entweder um unvollständigen Austausch von Kalium gegen Natrium, oder vielleicht um feste Lösungen handelt. Vom Standpunkt der analytischen Verwendung werden wir die Niederschläge einfach als Natriumsalze ansprechen.

4:3 Natriumtantalat. Zur Darstellung schmelzen wir etwa 0,25 bis 0,5 g Tantaloxyd mit 3 g Kaliumcarbonat im Platintiegel, bis die flüssige Masse ganz klar ist, und lassen alsdann an der Tiegelwandung erstarren. Ein Stückchen Kaliumhydroxyd (weniger als 0,5 g) wird hinzugegeben und der Tiegel halb mit Wasser gefüllt auf dem Wasserbad belassen, bis eine klare oder fast klare Lösung entstanden ist. Diese wird mit etwas heißem Wasser in ein Becherglas von 250 cm³ Inhalt gespült, und die heiße Flüssigkeit durch allmählichen Zusatz von festem Natriumchlorid (etwa 17 g per 50 cm³) und Umschwenken gefällt; die Gefäßwände werden mit etwas halbgesättigter Kochsalzlösung gespült. Nach dem Stehen über Nacht wird durch ein Filter dekantiert und der pulverige Niederschlag im Glase mit halbgesättigter Salzlösung von beigemischtem, festem Kochsalz befreit. Der Kaliumhydroxydzusatz hat den Zweck, die hydrolytische Spaltung des 4:3 Kaliumtantalats zurückzudrängen; tatsächlich befördert er eine schnellere und vollständigere Abscheidung des Natriumsalzes.

Der Niederschlag kann nicht direkt zur Wägung gebracht werden; er wird daher wie folgt in Tantaloxyd übergeführt. Filter und Niederschlag werden im Fällungsgefäß mit 50 cm³ heißen Wassers sorgfältig verrührt. Nach Zusatz von Methylorange wird schwach mit Salzsäure angesäuert und die Flüssigkeit einige Stunden auf dem Wasserbad sich selbst überlassen. Dann wird der Niederschlag gesammelt, mit zweiprozentiger Ammonnitratlösung gewaschen und nach starkem Glühen als Ta₂O₅ gewogen. Der geringen Löslichkeit des Natriumtantalats entsprechend wiegt das Endprodukt einige Milligramm weniger als die Einwage.

Nun machten wir die Beobachtung, daß die zur Zersetzung des Natriumtantalats nötige Säuremenge dem in dem Niederschlag enthaltenen Alkali genügend genau entspricht, um die Zusammensetzung des Salzes aus dem Durchschnitt einer Anzahl Titrationsen zu berechnen. Die maßanalytische Bestimmung wird einfach so ausgeführt, daß die oben beschriebene Behandlung des Niederschlages mit 0,1-normaler Salzsäure unter fortgesetztem Rühren ausgeführt wird; die Ablesung erfolgt, wenn die Neutralnuance der Methylorange nach einigem Rühren anhält. Die Genauigkeit der

alkalimetrischen Bestimmung wird leider einigermaßen beeinträchtigt, zunächst schon durch die Gegenwart des voluminösen Niederschlags, sodann aber durch seine Adsorptionsfähigkeit für Säure wie auch Alkali. Nach der Titration wird zur gravimetrischen Bestimmung der Tantalsäure ein kleiner Überschuß der Normalsäure zugesetzt und wie oben verfahren. Zur Berechnung nimmt man natürlich das Gewicht des ausgewogenen Oxyds. Acht aufeinanderfolgende Bestimmungen von Mengen, die dem Analytiker zur Zeit nicht bekannt waren, ergaben folgende Resultate:

Versuch	Einwage g Ta ₂ O ₅	cm ³ 0,1 N Säure	Auswage g Ta ₂ O ₅	g Ta ₂ O ₅ pro cm ³
1	0,1558	9,15	0,1530	0,01673
2	0,2034	12,20	0,1996	0,01636
3	0,1540	9,15	0,1516	0,01657
4	0,1621	9,63	0,1590	0,01650
5	0,2050	12,38	0,2017	0,01629
6	0,3028	17,93	0,2987	0,01666
7	0,2024	11,83	0,1996	0,01687
8	0,3053	17,99	0,3003	0,01669

Im Durchschnitt: 0,01658

Berechnet für 4 Na₂O · Ta₂O₅: 0,01661

7:6 Natriumniobat. Zur Darstellung dieses Salzes hält man sich genau an die für das Tantalat gegebene Vorschrift. Zwar ist hier der Zusatz von etwas Kaliumhydroxyd zur Lösung der Schmelze eigentlich unnötig, da das 4:3 Kaliumniobat sich in konzentrierter Lösung nicht merkbar zersetzt; trotzdem behandelten wir auch hier mit Kaliumhydroxyd, um eine einheitliche, auf Mischoxyde anzuwendende Behandlungsweise durchzuführen.

Von den acht aufeinanderfolgenden Bestimmungen wurden Nr. 3—8 vom Analytiker in Unkenntnis der jeweilig angewandten Menge erhalten:

Versuch	Einwage g Nb ₂ O ₅	cm ³ 0,1 N Säure	Auswage g Nb ₂ O ₅	g Nb ₂ O ₅ pro cm ³
1	0,3010	26,77	0,2973	0,01111
2	0,2482	21,59	0,2450	0,01135
3	0,2666	23,17	0,2598	0,01121
4	0,3250	28,42	0,3230	0,01137
5	0,2564	21,71	0,2508	0,01155
6	0,2528	21,47	0,2479	0,01155
7	0,2048	17,75	0,1976	0,01113
8	0,1814	15,06	0,1740	0,01155

Im Durchschnitt: 0,01135

Berechnet für 7 Na₂O · 6 Nb₂O₅: 0,01141

„ „ 4 Na₂O · 3 Nb₂O₅: 0,00998

„ „ Na₂O · Nb₂O₅: 0,01331

Versuch einer indirekten alkalimetrischen Bestimmung der beiden Erdsäuren. Da das Alkali in den Niederschlägen auf titrimetrischem Wege bestimmbar ist, machten wir eine Anzahl Versuche, das Verhältnis $\text{Ta}_2\text{O}_5 : \text{Nb}_2\text{O}_5$ in Mischniederschlägen durch Messung des darin enthaltenen Alkalis zu ermitteln: in der Tat wäre dies eine verblüffend einfache Lösung eines der schwierigsten Probleme der Mineralanalyse. Leider stellte sich aber heraus, daß die Methode in der oben angegebenen Form keine genügend genauen Resultate liefert. Der Differentialfaktor ist ja naturgemäß ein sehr großer: 1 g Nb_2O_5 verbraucht 87,66, 1 g Ta_2O_5 60,20 cm³ 0,1 N Säure; Differenz, 27,46 cm³. Jedes cm³ über 60,2 entspricht also 0,0364 g Nb_2O_5 . Nun ist Methylorange, obwohl anscheinend der einzige brauchbare, ein zu unempfindlicher Indicator für 0,1 N Säure; weiter wird das Erfassen des Endpunkts durch den reichlichen Niederschlag erschwert, und dieser wiederum adsorbiert Säure sowohl wie Alkali. Andere Indicatoren werden durch das amphotere Gel mehr oder weniger stark in ihrem Verhalten beeinflußt. Obwohl die Reaktion zweifellos stöchiometrisch verläuft, ist der Gebrauch von Farbenindicatoren das wahre Hindernis, an dem die Methode scheitert. Es ist nicht ausgeschlossen, daß eine Art elektrometrischer Bestimmung zum Ziele führen dürfte.

B. Fällung in verdünnter Lösung.

Die Fällung verdünnter Kaliumsalzlösungen der Erdsäuren durch neutrale Alkalisalze wurde schon von ROSE beobachtet. Er fand, daß Alkalichlorid, -nitrat oder -sulfat in der verdünnten Lösung keine sofortige Fällung hervorrufen; die Lösung werde höchstens schwach opalisierend, aber nach einiger Zeit bilde sich ein reichlicher Niederschlag. Das Wesen dieses Vorgangs konnte sich ROSE damals nicht genau erklären: handelt es sich ja hier offenbar um eine kolloidchemische Erscheinung. In der verdünnten Lösung erleidet das erdsäure Salz hydrolytische Spaltung, und der Elektrolytzusatz befördert die Flockung des Erdsäuresols. Das Gel enthält adsorbiertes Alkali, daher ROSE den Niederschlag als „saures Tantalat“ bezeichnete.

Nun haben wir festgestellt, daß obige Reaktion in Gegenwart von Alkalibicarbonat bei Kochhitze ziemlich rasch verläuft; diese „Bicarbonathydrolyse“ machen wir uns zu Nutze, um die geringen, der Natriumchloridfällung entgangenen Mengen Erdsäure wiederzugewinnen, ohne dazu genötigt zu sein, die Flüssigkeit anzusäuern.

Wir behandeln das Filtrat der Natriumchloridfällung mit einem Tropfen Phenolphthalein und verdünnter Salzsäure, bis die rote Farbe fast verschwindet. Dann wird auf dem Wasserbad digeriert und hin und wieder einige Tröpfchen Säure zugesetzt, bis die rote Färbung äußerst schwach bleibt. Gewöhnlich tritt in 15—20 Minuten Flockung ein. Nach mehrstündigem Stehen wird abfiltriert, mit halbgesättigter Kochsalzlösung gewaschen und das Filterchen mit etwas Wasser im Fällungsgefäß zu Brei verrührt. Nun wird zwecks Entfernung adsorbierten Alkalis mit einem kleinen Überschuß von Salzsäure (Methylorange) auf dem Wasserbad stehen gelassen; dann wird der Niederschlag gesammelt, mit Ammonnitratlösung gewaschen und zu Pentoxyd verglüht. Unsere Versuche ergaben:

Versuch	Einwage	Auswage	Fehler
1	0,0088 g Ta_2O_5	0,0093	+ 0,0005
2	0,0084 g Ta_2O_5	0,0041	+ 0,0007
3	0,0095 g Nb_2O_5	0,0058	– 0,0037
4	0,0036 g Nb_2O_5	0,0022	– 0,0014
5	0,0070 g $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$	0,0064	– 0,0006

Das Ausbringen der Tantalsäure ergab also einen Mehrwert, welcher durch Adsorption bedingt sein muß; Niobsäure flockt keineswegs so leicht und vollständig. Die gemischten Säuren werden dagegen leichter zurückgewonnen.

Zweiter Teil.

Eine neue Fällungsmethode für Wolframsäure.

Bevor nun die Trennung des Wolframs von den Erdsäuren zur Besprechung kommt, wollen wir kurz über eine neue Fällungsmethode für Wolframsäure berichten. Gewöhnlich wird dieselbe aus Lösungen, welche neben Alkaliwolframat noch viel Alkalicarbonat (-hydroxyd) enthalten, nach dem Neutralisieren mit Salpetersäure als Mercurowolframat abgeschieden. Ist nun mehr als eine untergeordnete Menge Chlorid in der Lösung, so ist die Fällung mit Mercuronitrat nicht mehr angängig. In solchen Fällen greift man zu organischen Fällungsmitteln, gewöhnlich Cinchonin. Dasselbe führt jedoch nicht immer ganz zum Ziel: bei Gegenwart von viel Alkalichlorid ist nämlich die Ausscheidung des Cinchoninwolframats eine sehr langsame, bzw. etwas unvollständige, wie das in der Literatur hie und da hervorgehoben wird. Als wir vor die Aufgabe gestellt wurden, kleinere Quantitäten Wolframsäure (weniger

als 0,05 g) zurückzugewinnen aus Lösungen, welche 20—30 g Kochsalz und möglicherweise wenige Milligramm Erdsäure enthielten, wandten wir zunächst eine fünfprozentige Cinchoninlösung (Chlorhydrat) an. Wir überzeugten uns, daß reine Wolframatlösungen in der Tat quantitativ durch das Reagens gefällt werden. Kam es nun aber zu unseren stark kochsalzhaltigen Lösungen, so beobachteten wir gewöhnlich ein Minderausbringen von etwa 0,5—4 Milligramm. Manchmal trübten sich die klaren Filtrate nach mehrtägigem Stehen und setzten einen sehr geringen Niederschlag ab. Fällung mit Benzidin ergab noch niedrigere Ausbeuten als Cinchonin.

Nun wirkt Tannin auf Wolframsäure ganz ähnlich wie auf die Erdsäuren ein ¹⁾, indem es einen voluminösen, gefärbten Niederschlag hervorbringt. Wir stellten fest, daß die Fällung angesäuerter Wolframatlösungen in Form des braunen Tanninadsorptionskomplexes nicht ganz quantitativ ist, daß aber die braune Färbung des Filtrats die geringe Menge der nichtgefällten Wolframsäure gewissermaßen sichtbar macht. Dieser Anteil war nun unseres Erachtens in kolloidaler Lösung, daher wahrscheinlich leichter fäßlich gemacht durch ein für Gerbsäure spezifisches Fällungsmittel, z. B. Alkaloide. Als wir daher das braune, Überschuß an Tannin enthaltende Filtrat mit Cinchoninchlorhydrat kochten, erhielten wir einen Niederschlag, der tatsächlich den Rest der Wolframsäure enthielt. In dieser Methode ist die Anwesenheit von Natriumchlorid geradezu notwendig. Der braune Niederschlag ist sehr voluminös, daher ist die Methode am geeignetsten für kleine Mengen Wolframsäure, d. h. gerade der Fall, wo andere Methoden unsicher werden.

Arbeitsvorschrift. Die alkalische, Alkalichlorid enthaltende Wolframatlösung (100—150 cm³) wird mit Salzsäure gegen Phenolphthalein zum Bicarbonatstadium neutralisiert und mit einer frisch bereiteten Lösung von 0,5 g Tannin behandelt; dieses flockt bei hoher Chloridkonzentration zum Teil weiß aus. Nun wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wodurch die braune Farbe des Wolframkomplexes auftritt, und die Lösung einige Minuten gelinde gekocht; sodann erfolgt der Zusatz der Cinchoninlösung (etwa 10 cm³ zu 2 %) und weiteres Kochen während einiger Minuten, wodurch der hell gefärbte Cinchoninniederschlag sich gründlich mit der dunklen Tanninfällung vermischt. Man lasse 6 Stunden oder über Nacht kalt stehen. Die klare Flüssigkeit wird durch 9 oder 11 cm

¹⁾ POWELL und SCHOELLER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 151 (1926), 222.

Filter dekantiert, der rückständige Niederschlag dann sorgfältig mit Papierbrei vermischt und zur Entfernung der Salze gründlich ausgewaschen: dieses geschieht mit kalter gerbsäurehaltiger Ammonchloridlösung (5 %). Eine weiße Trübung, welche beim Vermischen von Filtrat und Waschwasser entsteht, wird nicht berücksichtigt. Sollte ein Teil des Niederschlags plastisch am Becherglas anhaften, so kann er leicht mit etwas Papierbrei und angewärmter Waschflüssigkeit mit Hilfe des Glasstabes entfernt werden. Filter und Niederschlag werden im tarierten Porzellantiegel getrocknet, gelinde erhitzt, bis die Verkohlung beendet ist, dann auf dem Tondreieck geglüht, bis der Niederschlag gelb ist. Er wird als WO_3 gewogen.

Beleganalysen. In Analysen 1, 2 und 5 wurde der Cinchoninniederschlag im Filtrat der Gerbsäurefällung hervorgebracht und die beiden separat geglüht und gewogen. Versuche 3, 4 und 6 dagegen wurden genau nach obiger Vorschrift ausgeführt.

Versuch	Einwage g	Tannin- fällung g	Cinchonin- fällung g	Auswage g	Fehler g
1	0,0364	0,0336	0,0023	0,0359	– 0,0005
2	0,0532	0,0490	0,0046	0,0536	+ 0,0004
3	0,0044	—	—	0,0047	+ 0,0003
4	0,0229	—	—	0,0233	+ 0,0004
5	0,0444	0,0371	0,0072	0,0443	– 0,0001
6	0,0440	—	—	0,0443	+ 0,0003

In Versuch 1 war ein kleiner mechanischer Verlust zu verzeichnen. Es ist also ersichtlich, daß die Resultate recht befriedigend sind. Diese Arbeitsweise dürfte bei der Analyse armer Wolframerze u. dgl. gute Dienste leisten.

Dritter Teil.

Neue Methoden zur Trennung des Wolframs von Tantal und Niob.

Dieselben beruhen auf der Beobachtung, daß Natriumwolframat, im Gegensatz zu Natriumtantalat und -niobat, in Lösungen von hoher Natriumionenkonzentration leicht löslich ist. Der kristallinische Niederschlag adsorbiert kein Wolframat, und die Fällung geschieht in alkalischer, heteropolysäurefreier Lösung. In der Mineralanalyse kommen zwei Fälle vor, nämlich A. Erdsäureminerale, die wenig Wolfram enthalten, und B. Wolframerze mit sehr geringem Erdsäuregehalt. Im folgenden ist für jeden der beiden Fälle eine passende Methode gegeben.

Methode A (trennt wenig Wolfram von viel Erdsäure). Dieselbe beruht auf der im ersten Teil beschriebenen Fällung mittels Chlornatrium. Das Oxydgemisch (0,5 g oder eine größere Menge) wird mit 3 g Kaliumcarbonat bei hoher Temperatur geschmolzen, die Schmelze mit etwas Kaliumhydroxyd in Wasser gelöst und die heiße Lösung allmählich mit einem Überschuß von festem Chlornatrium behandelt. Nach dem Stehen über Nacht wird die Flüssigkeit dekantiert, der Niederschlag vom ungelösten Kochsalz mit halbgesättigter Salzlösung befreit und dann mit derselben Lösung gut gewaschen.

Will man die Erdsäuren direkt bestimmen, so wird der Natriumniederschlag mit Säure zersetzt usw., genau nach der Vorschrift für „4:3 Natriumtantalat“; in dieser Weise erhält man die Hauptfraktion der Erdsäuren in reiner Form (P^1).

Das Filtrat vom Kochsalzniederschlag enthält alles Wolfram, sowie wenige Milligramm Erdsäuren. Diese werden zunächst durch die „Bicarbonathydrolyse“ (vgl. oben) gefällt, indem zugesetztes Phenolphthalein mit verdünnter Salzsäure vorsichtig entfärbt und die Flüssigkeit heiß digeriert wird, bis der geringe Niederschlag (P^2) flockig wird. Dieser wird gesammelt und, wie vorher beschrieben, gewaschen, mit etwas verdünnter Säure digeriert usw. Die Summe $P^1 + P^2$ ergibt den Gehalt des Oxydgemisches an $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$.

Das nur noch Wolframat enthaltende Filtrat vom Niederschlage P^2 wird nunmehr nach der oben beschriebenen Tannin–Cinchoninmethode behandelt. Das geglühte und gewogene WO_3 muß rein gelb sein; seine Farbe ist gegen eine geringe Beimischung von Erdsäuren empfindlich. Wird es im Porzellantiegel mit etwas starker Natronlauge behandelt, so muß es sich klar lösen. Andernfalls wird die trübe Flüssigkeit in ein Bechergläschen gespült, das Alkali mittels Salzsäure wieder in Bicarbonat übergeführt und heiß digeriert, bis Flockung eintritt. Der geringe Niederschlag P^3 wird genau wie P^2 behandelt; sein Gewicht wird von dem des WO_3 abgezogen und den Pentoxyden zugerechnet. Diese nachträgliche Behandlung kommt eigentlich nur bei einer Wolfram–Niobtrennung in Betracht, da tantalfreie Niobsäure im P^2 -Stadium nicht leicht quantitativ ausflockt.

Beleganalysen: Wolfram von Tantal, Versuche 1–5; Wolfram von Niob, Versuche 6–10; Wolfram von den Erdsäuren, Versuche 11–16. Das für die letzteren Versuche angewandte Erdsäuregemisch enthielt 61,4 % Ta_2O_5 und 38,6 % Nb_2O_5 .

Ver- such	Einwage		Erdsäure- fraktionen		Gefunden		Fehler	
	$\overbrace{M_2O_5}$	$\overbrace{WO_3}$	$\overbrace{P^1}$	$\overbrace{P^2}$	$\overbrace{M_2O_5}$	$\overbrace{WO_3}$	$\overbrace{M_2O_5}$	$\overbrace{WO_3}$
	g	g	g	g	g	g	g	g
Ta 1	0,1022	0,0202	0,1018	— ¹⁾	0,1018	0,0215	-0,0004	+0,0013
„ 2	0,0995	0,0204	0,0970	0,0020	0,0990	0,0206	-0,0005	+0,0002
„ 3	0,1002	0,0264	0,0980	0,0016	0,0996	0,0254	-0,0006	-0,0010
„ 4	0,1500	0,0543	0,1510	0,0008	0,1518	0,0536	+0,0018	-0,0007
„ 5	0,2848	0,0245	0,2798	0,0066	0,2864	0,0249	+0,0016	+0,0004
Nb 6	0,1031	0,0224	0,1012	0,0009	0,1021	0,0220	-0,0010	-0,0004
„ 7	0,3296	0,0090	0,3282	— ²⁾	0,3282	0,0092	-0,0014	+0,0002
„ 8	0,2055	0,0421	0,2022	0,0022	0,2044	0,0424	-0,0011	+0,0003
„ 9	0,3004	0,0338	0,2976	0,0035 ³⁾	0,3011	0,0334	+0,0007	-0,0004
„ 10	0,2766	0,0125	0,2701	0,0048 ³⁾	0,2749	0,0116	-0,0017	-0,0009
EA 11	0,4562	0,0582	0,4558	0,0009	0,4567	0,0574	+0,0005	-0,0008
„ 12	0,4772	0,0380	0,4760	0,0015	0,4775	0,0376	+0,0003	-0,0004
„ 13	0,3128	0,0255	0,3106	0,0024	0,3130	0,0256	+0,0002	+0,0001
„ 14	0,2237	0,0475	0,2227	0,0016	0,2243	0,0478	+0,0006	+0,0003
„ 15	0,3221	0,0353	0,3188	0,0028	0,3216	0,0349	-0,0005	-0,0004
„ 16	0,3724	0,0072	0,3696	0,0025	0,3721	0,0067	-0,0003	-0,0005

¹⁾ P^2 wurde nicht gefällt, daher positiver WO_3 -Fehler.

²⁾ Es fiel kein P^2 aus.

³⁾ Besteht aus $P^2 + P^3$.

Methode B (trennt wenig Erdsäure von viel Wolframsäure). In diesem Fall schmilzt man 1 g des Oxyds mit 2 g Natriumhydroxyd im Nickeltiegel. Verstäubung, welche eintreten mag, wenn das schmelzende Alkali auf die Wolframsäure einwirkt, vermeiden wir dadurch, daß wir das Oxyd zusammen mit dem Alkali im Tiegel mit einigen Tropfen Wasser befeuchten und dann bei gelinder Wärme trocknen; auf diese Weise löst sich der größte Teil des Oxyds, bevor das Wasser ausgetrieben ist. Die Schmelze braucht nur etwa $\frac{1}{2}$ Minute in Rotglut erhalten zu werden. Nach dem Erkalten bringt man 10 cm³ halbgesättigter Kochsalzlösung in den Tiegel, erwärmt gelinde bis zur Auflösung und läßt einige Stunden in der Kälte stehen. Der Niederschlag wird nun mit einer kleinen Menge Papierbrei vermischt, in einem kleinen Trichter auf einem dichten Pfröpfchen von Papierbrei gesammelt und mit halbgesättigter Salzlösung in Portionen von 1—1,5 cm³ gewaschen, bis rotes Lackmuspapier kaum gebläut wird (d. h. 8—10 mal). Filtrat und Waschwasser belaufen sich zusammen auf 20—30 cm³. Filter und Niederschlag werden in ein kleines Becherglas gespült und mit einigen Tropfen Salzsäure heiß digeriert; nach einigem Stehen sammelt man auf einem 5-cm-Filter, wäscht mit Ammonnitratlösung, glüht und wägt als $(Ta, Nb)_2O_5$. Der Hauptbestandteil WO_3 ergibt sich aus der Differenz.

Zur unzweideutigen Charakterisierung der Erdsäuren wird der gewogene Niederschlag mit etwas Kaliumcarbonat auf einem Platindeckel geschmolzen; die Masse löst man in einigen Tropfen Wasser und sättigt mit Kochsalz, wodurch der charakteristische kristallinische Niederschlag entsteht. Man kann aber auch mit Bisulfat aufschließen, die Schmelze in Ammonoxalat auflösen, und Tantal wie Niob nach POWELL und SCHOELLER's Tanninmethode (l. c.) nachweisen oder bestimmen.

Beleganalysen. Trotz der relativ großen Einwage an Wolframoxyd hat das Verfahren fast den Anschein einer Mikrobestimmung; 15 cm³ Waschflüssigkeit genügte zur Entfernung des Natriumwolframats.

Einwage		Gefundenes Pentoxyd	Fehler
Pentoxyd	WO ₃		
0,0108 g Nb ₂ O ₅	1,000	0,0107	– 0,0001
0,0083 g Nb ₂ O ₅	1,000	0,0082	– 0,0001
0,0062 g Ta ₂ O ₅	1,000	0,0061	– 0,0001
0,0018 g (Ta, Nb) ₂ O ₅	1,000	0,0019	+ 0,0001
0,0050 g (Ta, Nb) ₂ O ₅	—	0,0047	– 0,0003

Das ausgewogene Pentoxyd gab äußerst scharfe Reaktion auf Erdsäuren.

Vierter Teil.

Kritische Bemerkungen zu den bisher gebräuchlichen Trennungsmethoden.

Es handelt sich hier hauptsächlich um drei Verfahren, welche der Reihe nach besprochen werden sollen. Vorausschicken möchten wir, daß die Kritik der unter A. aufgeführten Extraktion mit Schwefelammon, sowie des unter B. gegebenen Schmelzverfahrens auch auf die Trennung des Zinns und Antimons von den Erdsäuren auszudehnen ist.

Methode A. Extraktion der Hydroxyde mit Ammoniak oder Schwefelammon nach BERZELIUS. Die Bisulfatschmelze des Minerals wird mit Wasser ausgezogen und die Flüssigkeit der Hydrolyse unterworfen; der die Wolframsäure enthaltende Erdsäureniederschlag wird mit Ammoniak oder Schwefelammon ausgezogen, wodurch Wolfram (Zinn, Antimon) quantitativ gelöst werden soll. In MEYER's und HAUSER's Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren (Stuttgart 1912, S. 301) wird die Methode, obwohl schon seit langer Zeit von verschiedenen Forschern angegriffen, nicht nur

angeführt, sondern sogar noch verteidigt: „ROY D. HALL¹⁾ bestreitet die Möglichkeit, das Zinn auf diese Weise vollständig zu entfernen.... Derselben Ansicht ist EDGAR F. SMITH.²⁾ Neuere Bestätigungen dieser Beobachtungen liegen aber nicht vor, so daß hier vorläufig eine Unklarheit bestehen bleibt. Jedenfalls sind die Fehler der Methode nicht sehr erheblich.“

MEYER und HAUSER war es anscheinend entgangen, daß mehrere Autoren schon dieselbe Ansicht wie HALL und SMITH ausgesprochen hatten. Schon im Jahre 1862 findet sich bei ROSE die Angabe, daß Tantalsäure durch die fragliche Behandlung nicht vollständig von Wolframsäure befreit werden kann, während Niobsäure in den Reagenzien nicht ganz unlöslich ist. Unsere eigenen Erfahrungen (vgl. unter Methode C) bestätigen ROSE's Beobachtungen. Die Trennung ist also folgenden Fehlern unterworfen:

Tantal von Wolfram: Ta-Fehler +; W-Fehler –.

Niob von Wolfram: Nb-Fehler –; W-Fehler +.

Wenn diese Fehler sich zufällig ziemlich kompensieren, dürften in der Analyse der Erdsäureminerale anscheinend befriedigende Resultate erzielt werden; man muß aber nicht vergessen, daß der Wolframgehalt dieser Minerale gewöhnlich weniger als 1% beträgt. Daher mag ein tatsächlich grober relativer Fehler als ein kleiner absoluter erscheinen. Daß die Methode nicht auf einem richtigen Prinzip fußt, wird augenscheinlich, wenn es sich darum handelt, beträchtliche Mengen Erdsäure und Wolfram voneinander zu trennen. So berichtet BEDFORD (l. c.), daß bei der Analyse eines Niobowolframats keine der üblichen Trennungsmethoden übereinstimmende Resultate lieferte. Endlich beobachtete GILES³⁾, daß Ammoniak eine „erstaunliche“ Menge Niobsäure aus dem durch Hydrolyse erhaltenen Niederschlag extrahiert.

Wir sind also der Meinung, daß die in der Literatur niedergelegten Erfahrungen bereits genügen, um die BERZELIUS'sche Methode als unzuverlässig zu verurteilen. Dieses bezieht sich auch auf die in den Lehrbüchern angeführten Arbeitsvorschriften für die Analyse von Erdsäuremineralien sowohl wie von Wolframerzen, z. B. die in TREADWELL's Lehrbuch der analytischen Chemie (Band II) gegebene Anweisung für die Erdsäurebestimmung im Wolframit.

¹⁾ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **26** (1904), 1235.

²⁾ *Proc. Amer. Phil. Soc.* **44** (1905), 151.

³⁾ *Chem. News.* **99** (1909), 1.

Methode B. Schmelzen des Oxydgemisches mit Soda und Schwefel nach ROSE. Diese Methode wurde von ROSE an Stelle der BERZELIUS'schen empfohlen; jedoch haben schon mindestens vier Autoren sich gegen das Verfahren ausgesprochen, nämlich SMITH, HALL, BEDFORD (l. c., unter Methode A) und BLOMSTRAND.¹⁾ Letzterer fand, daß Schmelzen bei niedriger Temperatur unvollständiges Ausziehen von Zinn und Wolfram nach sich zieht, während bei höherer Schmelztemperatur die Erdsäuren etwas wasserlöslich werden. Es ist nicht schwer, dieses Verhalten durch folgende Erwägungen zu deuten. Das durch gleichzeitige hydrolytische Fällung erhaltene Oxydgemisch befindet sich im Zustande molekularer Mischung. Ist also die Wirkung der Heparschmelze keine vollkommene, so verbleibt etwas Wolfram (Zinn) bei den unangegriffenen Pentoxyden. Ist die Einwirkung dagegen vollkommen, so werden die gesamten Erdsäuren als Natriumsalze erhalten, welche zwar schwer, aber doch merklich wasserlöslich sind; in ROSE's Vorschrift wird aber diese Löslichkeit nicht weiter berücksichtigt. Diese auf dem Zeugnis mehrerer unabhängiger Forscher fußenden Überlegungen genügen unserer Ansicht nach, um auch die ROSE'sche Methode als unzuverlässig zu streichen.

Methode C. Einwirkung von Ammonnitrat auf Alkalisalzlösungen der Metallsäuren. Wird eine alkalische, Wolframat, Niobat und Tantalat enthaltende Lösung mit Ammonnitrat gekocht, so bildet sich lösliches Ammonwolframat, während die Erdsäuren als solche ausfallen sollen. BULLNHEIMER²⁾ empfiehlt die Reaktion zur Reinigung von Wolframatlösungen in der Analyse von Wolframerzen, obwohl er dabei die Erdsäuren nicht ausdrücklich in Betracht zieht. Wir hielten eine experimentelle Untersuchung der Reaktion für angebracht.

Das Oxydgemisch wurde mit 3 g Kaliumcarbonat geschmolzen, die Masse in Wasser gelöst und die Lösung mit 5 g Ammonnitrat gekocht, bis der Ammoniakgeruch verschwunden war. Der Niederschlag wurde gesammelt, mit Ammonnitratlösung gewaschen, gegläht und gewogen:

Versuch	1	2	3
Einwage g Ta_2O_5	0,1048	—	0,0555
„ g Nb_2O_5	—	0,1050	0,0557
„ g WO_3	0,0223	0,0222	0,0222
Gew. d. Niederschlags .	0,1180	0,0018	0,1195
M_2O_5 -Fehler	+0,0132	-0,1032	+0,0083

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 99 (1866), 40.

²⁾ Chem.-Ztg. 24 (1900), 870.

Die in Versuchen 1 und 3 erhaltenen Niederschläge gaben bei qualitativer Prüfung mit Zinnchlorür starke Wolframreaktion. Es ergibt sich also, daß die Trennung unzuverlässig ist: Tantalsäure, sowie das Erdsäuregemisch reißt viel Wolfram nieder, während Niobsäure anscheinend gar nicht gefällt wird. Wir bestätigten das verschiedene Verhalten der beiden Erdsäuren durch die folgenden Versuche, in denen die Kaliumsalze für sich, wie oben angegeben, mit Ammonnitrat gekocht wurden:

Versuch	Einwage	Auswage
4	0,1044 g Ta_2O_5	0,1033 g
5	0,1518 g Ta_2O_5	0,1516 g
6	0,1035 g Nb_2O_5	0,0044 g
7	0,1550 g Nb_2O_5	0,0054 g

Also wird Kaliumtantalat durch Kochen mit Ammonnitrat quantitativ in unlösliche Tantalsäure übergeführt, Kaliumniobat-lösung dagegen nicht gefällt. Weitere Versuche ergaben, daß ein Gemenge von gleichen Teilen Ta_2O_5 und Nb_2O_5 noch quantitativ gefällt wird; ist das Verhältnis $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Nb}_2\text{O}_5 = 1:2$, so ist die Fällung schon unvollständig; bei einem Verhältnis von 1:5 tritt keine Fällung mehr ein.

Versucht man also, Wolframsäure von den Erdsäuren nach diesem Verfahren zu trennen, so erhält man bei vorwiegender Tantalsäure ein zu niedriges, bei vorwiegender Niobsäure dagegen ein zu hohes Wolframresultat. Das Verfahren ist also für die in Frage kommende Trennung wertlos.

Versuche, die Trennung durch Einwirkung von Ammoniak auf Lösungen der Oxalsäurekomplexe der Metallsäuren durchzuführen, scheiterten ebenfalls, da der Tantalsäureniederschlag reichliche Mengen von Wolframsäure adsorbierte.

Zum Schluß sei vollständigkeithalber hinzugefügt, daß BEDFORD (l. c.) zur Analyse seines erwähnten Niobowolframats das Oxydgemisch mit Kaliumcarbonat schmolz und die Lösung der Kalisalze mit Magnesiamixtur fällte; der Niederschlag wurde alsdann in Nioboxyd übergeführt. Die Resultate waren anscheinend gut. BEDFORD berechnet Wolframoxyd aus der Differenz und hat die Trennung von Wolfram und Tantal nicht in den Rahmen seiner Untersuchung einbezogen.

Zusammenfassung.

1. Wenn Tantaloxyd mit Kaliumcarbonat geschmolzen und die Auflösung der Schmelze mit Chlornatrium gesättigt wird, fällt 4:3 Natriumtantalat. Nioboxyd, auf gleiche Weise behandelt, ergibt 7:6 Natriumniobat. Die Niederschläge bilden ein schweres, weißes, mikrokristallinisches Pulver. Die Filtrate enthalten einige Milligramm Erdsäure, welche mittels Neutralisation des Carbonats zu Bicarbonat in heißer Lösung zur Ausflockung gelangen.

2. Es wird eine neue Fällungsmethode für Wolframsäure beschrieben. Die Chlorid und Bicarbonat enthaltende Wolframatlösung wird mit Tannin behandelt, angesäuert und gekocht; durch Zusatz von Cinchoninlösung wird vollkommene Flockung erreicht. Der Niederschlag wird zu WO_3 verglüht.

3. Es wurden zwei neue Methoden zur Trennung des Wolframs von Tantal und Niob ausgearbeitet: a) Zur Trennung von viel Erdsäure und wenig Wolfram fällt man die Erdsäuren aus der alkalischen Lösung mit Kochsalz und aus dem Filtrat durch Neutralisation zu Bicarbonat, nach 1.; in letzterem Filtrat fällt man Wolfram mittels Tannin und Cinchonin nach 2. — b) Zur Trennung von wenig Erdsäure und viel Wolfram schmilzt man das Oxydgemisch mit Ätznatron und nimmt in halbgesättigter Kochsalzlösung auf: Natriumtantalat und -niobat bleiben ungelöst.

4. Die folgenden Methoden zur Trennung des Wolframs von Tantal und Niob müssen als ungenau verworfen werden: a) Ausziehen der gemischten Hydroxyde mit Ammoniak oder Schwefelammon nach BERZELIUS; b) Schmelzen des Oxydgemisches mit Soda und Schwefel nach ROSE; und c) Umsetzung der Kalisalze durch Kochen mit Ammonnitrat.

London, The Sir John Cass Technical Institute.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Dezember 1927.

Das System $K_2/Ca/Na_2/(NO_3)_2/H_2O$.

VON FR. FROWEIN.

Mit 3 Figuren im Text.

In einer früheren Abhandlung¹⁾ wurde auf das neuerdings erhöhte technische Interesse für Kaliumnitrat hingewiesen. Es wurde auf die vielen Möglichkeiten zur Darstellung von Kaliumnitrat im großem Maßstabe aus synthetisch gebundenem Stickstoff und den natürlichen Kalisalzen hingewiesen, insbesondere auf die Konversion des leicht zugänglichen Magnesiumnitrats oder Calciumnitrats mit Kaliumchlorid. Die phasentheoretischen Grundlagen wurden jedoch nur für die Konversion von Magnesiumnitrat mit Kaliumchlorid gegeben.

Vorliegende Arbeit behandelt nun einen Teil der Konversion von Kaliumchlorid mit Calciumnitrat bei Gegenwart von Natriumchlorid und zwar das ternäre Nitratsystem mit den zugehörigen binären Systemen $K_2/Ca/(NO_3)_2$, $K_2/Na_2/(NO_3)_2$ und $Na_2/Ca/(NO_3)_2$. Von diesen Systemen ist das System $K_2/Na_2/(NO_3)_2$ bereits mehrfach bei verschiedenen Temperaturen untersucht worden.²⁾ Auch das System $K_2/Ca/(NO_3)_2$ ist bei 30° schon von BARBAUDY³⁾ untersucht worden; diese Ergebnisse sind aber besonders für die kaliumnitratarmen Lösungen ungenau, so daß eine Überprüfung geboten erschien.

Es mußte wegen der hohen Löslichkeit des niedrigen Schmelzpunktes von Calciumnitrattetrahydrat und der bei Calciumnitrat so besonders ausgeprägten Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen mit größeren experimentellen Schwierigkeiten gerechnet werden, als bei den entsprechenden Magnesiumnitratsystemen. Es erschien außerdem aus dem gleichen Grunde notwendig, auch noch andere

¹⁾ FROWEIN und VON MÜHLENDahl, *Z. angew. Chem.* 1926, 1489.

²⁾ KENJIRO UYEDA, *Mem. of the Coll. of Science, Ing. Kyoto, Imp. Univ.* 1909; REINDERS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 93 (1915), 202; JÄNECKE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 100 (1917), 161; FROWEIN und VON MÜHLENDahl, *Z. angew. Chem.* 1926, 1494 und 1498.

³⁾ BARBAUDY, *Rec. trav. chem. Pays-Bas* 42 (1923), 638.

Lösungen zu berücksichtigen, als solche, welche gleichzeitig für alle Komponenten gesättigt sind. Da aus äußeren Gründen eine Unterbrechung dieser Arbeit erfolgen muß, so werden vorläufig nur die Ergebnisse für 0° und 20° mitgeteilt.

Die Versuchsanordnung war in der Hauptsache die gleiche wie bei den Untersuchungen der magnesiumnitrathaltigen Lösungen.¹⁾ Nur wurden die Lösungen in etwa doppelter Menge ($\frac{1}{2}$ Liter statt $\frac{1}{4}$ Liter) in den Thermostaten gestellt und die Schütteldauer wurde auf 7—8 Stunden ausgedehnt, weil sonst bei der hohen Löslichkeit von Calciumnitrat keine Konstanz zu erzielen war. Die Trennung von Lösung und Bodenkörper machte bei den konzentrierteren Lösungen große Schwierigkeit; diese waren sehr viscos und hatten oftmals ein spezifisches Gewicht von über 1,76. Längeres Absitzen, vorsichtiges Abpipettieren und außerdem noch eine möglichst schnelle Trennung auf einer Vakuumnutsche machten eine einwandfreie Trennung möglich.

Das System $K_2/Ca/Na_2/(NO_3)_2/H_2O$ enthält bei bestimmter Temperatur sieben konstante Lösungen mit verschiedenen Bodenkörpern. Es waren somit 7 Salzpunkte zu bestimmen, welche möglichst analog den entsprechenden Salzpunkten des Systems $K_2/Mg/Na_2/(NO_3)_2/H_2O$ bezeichnet wurden.²⁾ Die jeweilige Temperatur wird im Index der Buchstaben bezeichnet. Für die graphische Darstellung ist für die binären Systeme die Darstellung nach VAN'T HOFF in Mol/1000 Mol H_2O gewählt worden; für das ternäre System die Molprozentdarstellung nach JÄNECKE im gleichseitigen Dreieck.

Es folgt eine Übersicht der 7 Salzpunkte.

I. Drei Einsalzpunkte.

	Bodenkörper
A	KNO_3
B	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
C	$NaNO_3$

II. Drei Zweisalzpunkte.

	Bodenkörper
G	KNO_3 und $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
H	KNO_3 und $NaNO_3$
J	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ und $NaNO_3$

¹⁾ FROWEIN und VON MÜHLENDahl, *Z. angew. Chem.* 1926, 1490.

²⁾ l. c., S. 1490/91.

III. Ein Dreisalzpunkt.

	Bodenkörper
Q	KNO ₃ , Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O und NaNO ₃

Die zahlenmäßigen Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Die Dichten der konstanten Lösungen sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 1.
Die Einsalzpunkte.

	t	g/100 g H ₂ O	Mol/1000 Mol H ₂ O	Mol/100 Mol Salz		
A ¹⁾		KNO ₃	K ₂ (NO ₃) ₂	Na ₂	(NO ₃) ₂	H ₂ O
	0	13,8	12,3	100	100	8135
	20	31,8	28,5	100	100	3530
B ²⁾		Ca(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂	Ca	(NO ₃) ₂	H ₂ O
	0	96	105,2	100	100	950
	20	127,5	140,0	100	100	715
C ³⁾		NaNO ₃	Na ₂ (NO ₃) ₂	Na ₂	(NO ₃) ₂	H ₂ O
	0	73,0	77,5	100	100	1295
	20	88,0	93,0	100	100	1075

Tabelle 2.
Das System K₂/Ca/(NO₃)₂/H₂O bei 0°.

	g/100 g · H ₂ O		Mol/1000 Mol H ₂ O		Mol/100 Mol Salz				Bodenkörper
	KNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	K ₂ (NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂	K ₂	Ca	(NO ₃) ₂	H ₂ O	
1	13,8	—	12,3	—	100	—	100	8135	Einsalzpunkt A ₀
2	13,4	28,6	11,9	31,4	27,5	72,5	100	2305	KNO ₃
3	15,9	43,0	14,2	47,1	23,3	76,7	100	1630	
4	18,9	56,0	16,8	61,5	21,4	78,6	100	1280	
5	21,3	69,6	19,0	76,5	19,9	80,1	100	1048	
6	26,3	83,1	23,5	91,2	20,8	79,2	100	870	
7	31,5	97,6	28,0	107,0	20,8	72,2	100	740	
8	34,8	109,0	31,0	120,0	20,6	79,4	100	660	Zweisalzpunkt G ₀
9	39,5	120,0	35,2	132,0	21,1	78,9	100	599	
10	31,4	116,5	28,0	128,0	17,9	82,1	100	640	Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O
11	21,9	109,0	19,5	120,0	13,9	86,1	100	715	
12	15,1	106,0	13,5	116,5	10,4	89,6	100	770	
13	6,15	98,5	5,5	108,5	4,8	95,2	100	877	Einsalzpunkt B ₀
14	—	96,0	—	105,0	—	100	100	950	

¹⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH.
²⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH.
³⁾ MYLIUS und FUNK, Ber. 30 (1897), 1708.

Tabelle 3.

Das System $K_2 | Ca | (NO_3)_2 | H_2O$ bei 20°.

	g/100 g · H ₂ O		Mol/1000 Mol H ₂ O		Mol/100 Mol Salz				Bodenkörper
	KNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	K ₂ (NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂	K ₂	Ca	(NO ₃) ₂	H ₂ O	
1	31,8	—	28,4	—	100	—	100	3530	Einsalzpunkt A ₁₀
2	28,75	15,88	25,6	17,4	59,9	40,1	100	2330	KNO ₃
3	28,3	30,46	25,3	33,5	43,0	57,0	100	1700	
4	30,12	44,92	26,8	49,3	35,3	64,7	100	1315	
5	33,70	57,00	30,0	62,5	32,5	67,5	100	1080	
6	36,32	69,78	32,4	76,5	29,8	70,2	100	920	
7	41,25	82,46	36,8	90,2	29,0	71,0	100	790	
8	43,71	92,35	38,9	101,0	27,9	72,1	100	715	
9	49,16	104,13	43,8	114,0	27,8	72,2	100	635	
10	50,47	117,41	45,0	128,0	26,0	74,0	100	580	
11	60,74	128,0	54,1	140,1	27,8	72,2	100	515	
12	60,60	133,33	54,0	146,5	26,9	73,1	100	500	Zweisalzpunkt G ₂₀
13	65,0	142,0	58,0	156,0	27,1	72,9	100	470	
14	59,5	141,5	53,0	155,5	25,4	74,6	100	480	Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O.
15	49,7	141,0	44,3	155,0	22,5	77,5	100	500	
16	42,6	139,1	38,0	153,0	19,2	70,8	100	525	
17	34,2	138,5	30,4	152,0	16,6	73,4	100	550	
18	22,4	135,0	20,0	148,5	11,9	88,1	100	595	
19	8,95	131,0	8,0	144,0	5,3	94,7	100	610	Einsalzpunkt B ₂₀
20	—	127,5	—	140,0	—	100	100	715	

Tabelle 4.

Das System $Na_2/Ca/(NO_3)_2/H_2O$ bei 0°.

	g/100 g · H ₂ O		Mol/1000 Mol H ₂ O		Mol/100 Mol Salz				Bodenkörper
	NaNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Na ₂ (NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂	Na ₂	Ca	(NO ₃) ₂	H ₂ O	
1	73,0	—	77,5	—	100	—	100	1295	Einsalzpunkt C ₀
2	71,74	5,73	76,0	6,3	92,3	7,7	100	1215	NaNO ₃
3	68,70	11,20	72,7	12,3	85,55	14,45	100	1175	
4	59,32	22,70	62,8	24,9	71,6	28,4	100	1140	
5	57,80	35,67	50,5	39,1	56,5	43,5	100	1115	
6	44,10	40,66	46,7	44,5	51,2	48,8	100	1095	
7	39,60	52,88	42,0	57,9	42,0	58,0	100	1000	
8	35,00	63,17	40,7	69,5	37,0	63,0	100	910	
9	31,81	72,10	33,7	79,0	29,9	70,1	100	890	
10	28,25	81,50	29,5	89,5	24,8	75,2	100	840	Zweisalzpunkt J ₀
11	26,17	92,65	28,0	103,0	21,4	78,6	100	765	
12	26,90	97,5	28,5	107,0	21,1	78,9	100	740	Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O
13	21,80	97,0	23,0	106,5	17,8	82,2	100	770	
14	17,00	96,0	18,0	105,0	14,6	85,4	100	815	
15	9,90	97,0	10,5	106,5	9,0	91,0	100	865	
16	4,70	96,0	5,0	105,0	4,6	95,4	100	910	Einsalzpunkt B ₀
17	—	96,0	—	105,0	—	100	100	950	

Tabelle 5.

Das System $\text{Na}_2/\text{Ca}/(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$ bei 20° .

	g/100 g $\cdot \text{H}_2\text{O}$		Mol/1000 Mol H_2O		Mol/100 Mol Salz				Bodenkörper
	NaNO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Na_2	Ca	$(\text{NO}_3)_2$	H_2O	
1	88,0	—	93,0	—	100	—	100	1075	Einsalzpunkt C_{20}
2	81,66	10,00	86,5	10,9	88,5	11,2	100	1025	
3	69,80	25,78	73,9	28,3	72,3	27,7	100	980	
4	62,85	38,60	66,5	42,4	61,0	39,0	100	920	NaNO_3
5	54,95	47,60	58,2	52,2	52,7	47,3	100	905	
6	50,63	55,00	53,5	60,4	47,0	53,0	100	880	
7	47,20	72,00	50,0	79,0	38,8	61,2	100	775	
8	46,3	74,40	49,1	81,5	37,5	62,5	100	765	
9	42,3	78,50	44,8	86,0	34,4	65,6	100	765	
10	40,1	83,50	42,5	91,5	31,7	68,3	100	745	
11	39,0	88,5	41,2	97,0	29,8	70,2	100	725	
12	38,0	95,2	40,2	104,5	27,8	72,2	100	690	
13	34,4	101,1	36,4	111,1	24,7	75,3	100	680	
14	31,3	112,0	33,2	123,0	21,2	78,8	100	640	Zweisalzpkt. J_{20}
15	29,7	121,0	31,5	133,0	19,15	80,85	100	610	
16	29,0	130,0	30,7	142,5	17,7	82,3	100	580	
17	24,1	130,2	25,5	143,0	15,2	84,8	100	595	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
18	18,9	129,5	20,0	142,0	12,35	87,65	100	620	
19	16,1	130,0	17,0	142,5	10,65	89,35	100	630	
20	4,7	128,0	5,0	140,5	3,4	96,6	100	685	Einsalzpunkt B_{20}
21	—	127,5	—	140,0	—	100	100	715	

Tabelle 6.

Der Dreisalzpunkt $\text{K}_2/\text{Na}_2/\text{Ca}/(\text{Na}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$.

t	g/100 g H_2O			Mol/1000 Mol H_2O			Mol/100 Mol Salz				
	KNO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	NaNO_3	$\text{K}_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2$	K_2	Ca	Na_2	NO_3	H_2O
0	40,5	121,0	28,0	36,0	133,0	29,6	18,1	67,0	14,9	100	505
	43,2	124,4	27,4	38,5	136,5	29,0	19,0	66,8	14,3	100	495
	42,0	124,0	27,6	37,4	136,0	29,2	18,5	67,1	14,4	100	495
20	86,80	188,50	39,50	77,4	207,0	41,8	23,7	63,5	12,8	100	307
	82,47	192,50	39,50	73,5	212,0	41,8	22,4	64,9	12,7	100	306
	81,38	189,0	40,10	72,6	207,0	42,3	22,5	64,4	13,1	100	311

Tabelle 7.

Die Dichten der konstanten Lösungen.

t	A	B	C	G	H	J	Q
0	1,085	1,366	1,348	1,625	1,418	1,545	1,670—1,675
20	1,162	1,386	1,406	1,680	1,486	1,615	1,760—1,765

Punkt G. Das Zweisalzsystem $K_2/Ca/(NO_3)_2/H_2O$.

Die Ergebnisse sind in Fig. 1 graphisch dargestellt.

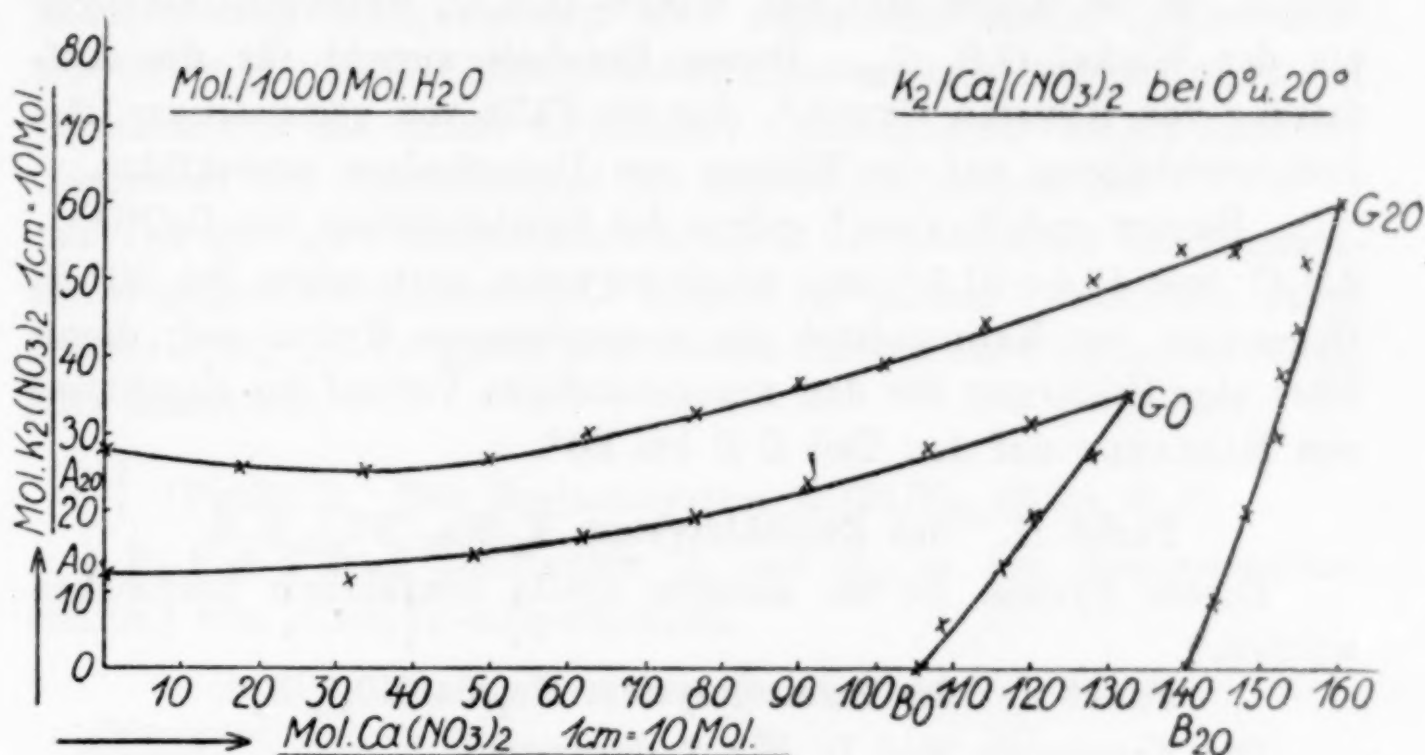


Fig. 1.

Auffallend ist die starke Durchkrümmung beider Isothermen auf dem Teil AG im Gegensatz zum nahezu geraden Verlauf des Teiles GB . Dieses ist in Übereinstimmung mit der Annahme, daß solche Durchkrümmungen nur bei stark hydrationsfähigen Salzen vorkommt, worauf erst vor kurzem HÖLZL und CROGINO¹⁾ in dieser Zeitschrift hingewiesen haben. Das Calciumnitrat mit 4 Mol Kristallwasser verursacht die starke Durchkrümmung von G , während dem kristallwasserfreien Kaliumnitrat der annähernd gerade Verlauf von BG entspricht.

Die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung führt auch nicht wie gewöhnlich zu einer Löslichkeitserniedrigung, sondern für beide Komponenten bei beiden Isothermen zu einer ganz beträchtlichen Löslichkeitserhöhung, die für Calciumnitrat in Gegenwart von Kaliumnitrat bei 0° 25,5%, für Kaliumnitrat in Gegenwart von Calciumnitrat sogar 169% beträgt. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Systemen $K_2/Na_2/(NO_3)_2/H_2O$ ²⁾, $Ba/(NO_3)_2/Cl_2/H_2O$ ³⁾ und $K_2/Mg/Na_2/(NO_3)_2/H_2O$ ⁴⁾. Schon bei der Behandlung letztgenannter Systeme wurde darauf hingewiesen, daß diese Löslichkeits-

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 159 (1926), S. 78.

²⁾ FROWEIN u. v. MÜHLENDahl, Ztschr. f. angew. Chemie, 1926, S. 1495.

³⁾ ETARD, Ann. de Chim. et de Phys. 13 (1894), 275.

⁴⁾ FROWEIN u. v. MÜHLENDahl, l. c.

erhöhung sich mit steigender Temperatur weniger auswirkt. Wenn damals nur auf einen geringen Unterschied hingewiesen werden konnte, so ist dieses Mal der Winkel OB_0G_0 wesentlich stumpfer als der Winkel $OB_{20}G_{20}$. Dieses Ergebnis spricht für die Auffassung von KENJIRO UYEDA¹⁾, der die Fälle von gegenseitiger Löslichkeitserhöhung auf die Bildung von Doppelsalzen zurückführt.

BASSET und TAYLOR²⁾ geben das Existenzgebiet von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ von $48,4$ — $51,3^\circ$ an; möglicherweise tritt schon bei 30° in Gegenwart von Kaliumnitrat ein wasserärmeres Hydrat auf; dieses wäre eine Erklärung für den unregelmäßigen Verlauf der Ergebnisse von BARBAUDY auf den Teil GB bei 30° .

Punkt H. Das Zweisalzsystem $\text{K}_2/\text{Na}_2/(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$.

Dieses System ist an anderer Stelle ausführlich besprochen worden.³⁾

Punkt J. Das Zweisalzsystem $\text{Na}_2/\text{Ca}/(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$.

Die Ergebnisse sind in Fig. 2 dargestellt.

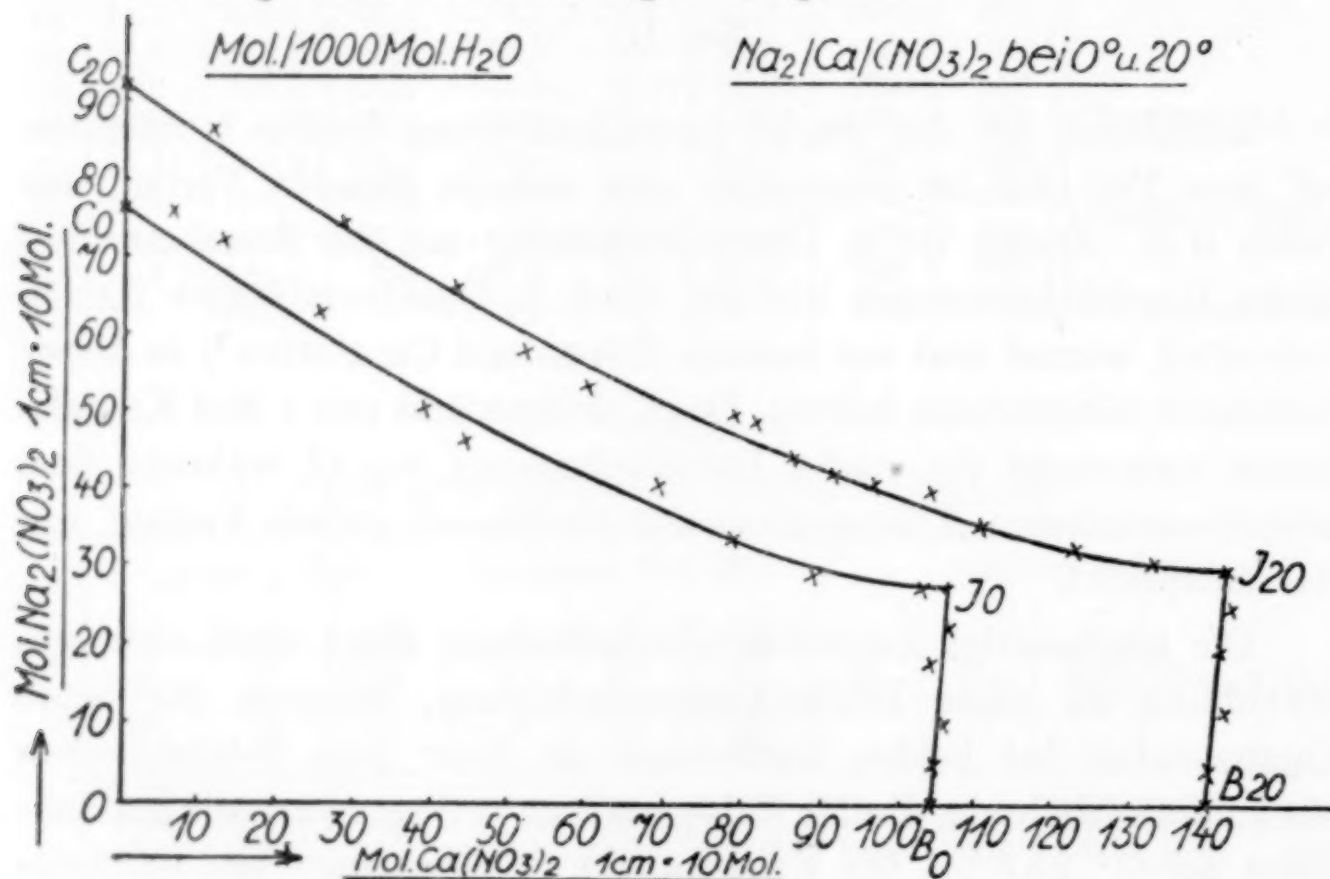


Fig. 2.

Auch hier besteht wieder eine ähnliche Durchkrümmung von CJ wie von AG in Fig. 1. Der gerade Verlauf von JB entspricht wieder dem kristallwasserfreien Charakter von Natriumnitrat.

¹⁾ KENJIRO UYEDA, *Z. anorg u. allg. Chem.* **93** (1915), 202, Mem. of the Coll. of Science Ing., Kyoto Imp. Univ., 10. Febr. 1909, S. 245—251.

²⁾ BASSET u. TAYLOR, *J. chem. Soc.* **101** (1912), 576.

³⁾ FROWEIN u. v. MÜHLEND AHL, l. c.

Im Gegensatz zum Zweisalzsystem $K_2/Ca/(NO_3)_2/H_2O$ findet für Natriumnitrat bei Gegenwart von Calciumnitrat keine Löslichkeitserhöhung statt, sondern eine sogar sehr starke Löslichkeitserniedrigung. Eine Löslichkeitsbeeinflussung von Natriumnitrat auf Calciumnitrat ist kaum vorhanden; Calciumnitrat behält auch bei Gegenwart von Natriumnitrat die gleiche Löslichkeit bei.

Der geringere Temperaturkoeffizient der Löslichkeit von Natriumnitrat gegenüber Kaliumnitrat kommt im flachen Verlauf der Polytherme $J_0 J_{20}$ im Vergleich zum steilen Verlauf der Polytherme $G_0 G_{20}$ zum Ausdruck.

Punkt Q. Das Dreisalzsystem $K_2/Ca/Na_2/(NO_3)_2/H_2O$.

In Fig. 3 sind die Punkte Q_0 und Q_{20} in der Molprozentdarstellung von JÄNECKE eingezeichnet.

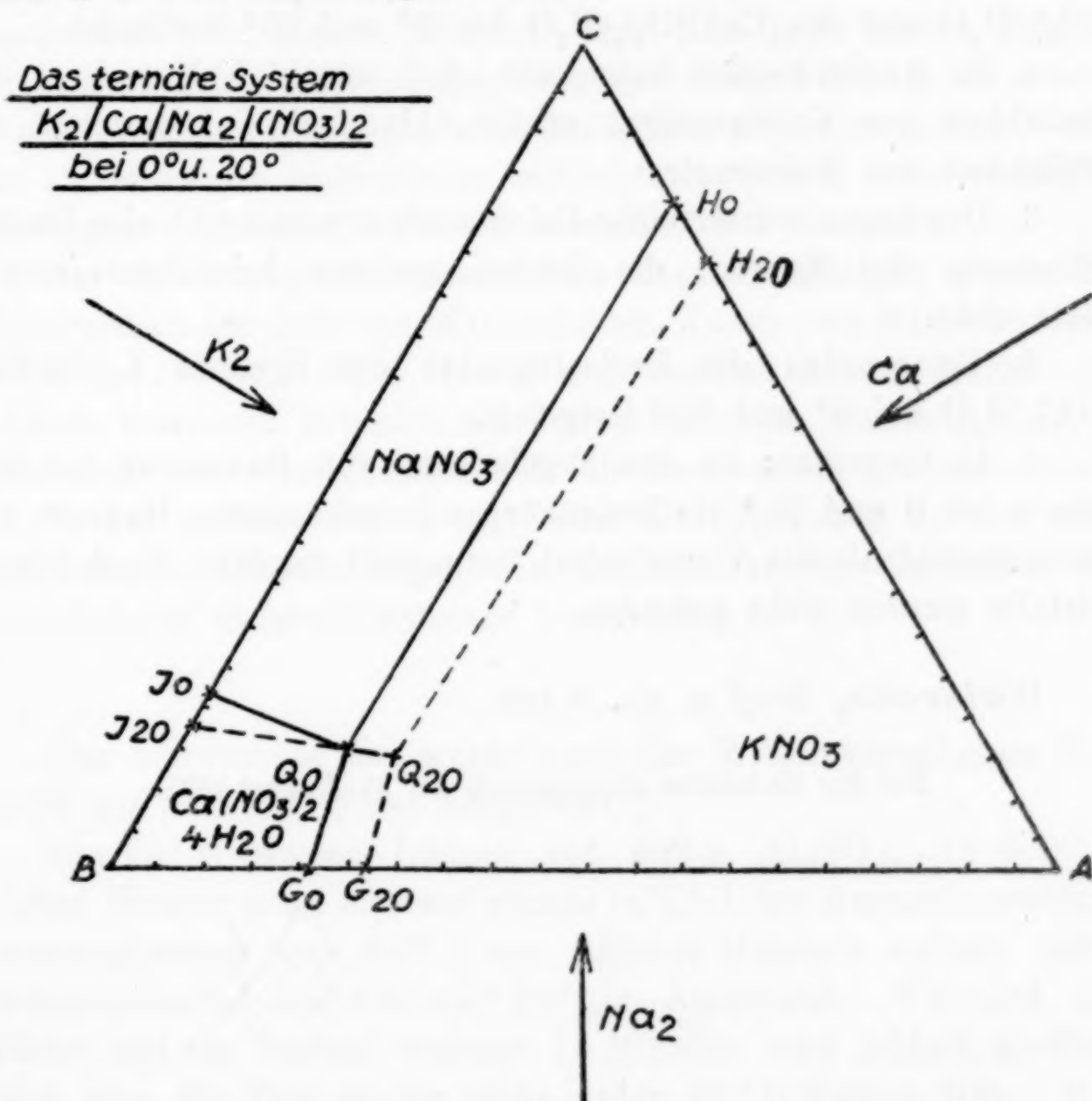


Fig. 3.

Die Punkte sind in der Weise bestimmt worden, daß den Lösungen G , H und J getrennt steigende Mengen von je Natrium-

nitrat, Calciumnitrat und Kaliumnitrat hinzugegeben wurden, bis eine konstante Zusammensetzung erreicht war. Die Endergebnisse waren, wie Tabelle 6 zeigt, in befriedigender Übereinstimmung.

Der geringe Temperaturkoeffizient der Löslichkeit von Natriumnitrat zeigt sich auch bei dieser Darstellung; während G_0 näher an B liegt als G_{20} , liegt J_0 weiter von B entfernt als J_{20} .

Schließlich sei an dieser Stelle noch vorgeschlagen, bei Mehrsalzsystemen nicht mehr von Löslichkeitsverdrängung zu sprechen, wie bisher oft üblich, sondern nur von Löslichkeitsbeeinflussung, weil zu viele Systeme bekannt sind, bei denen eine Komponente die Löslichkeit der anderen erhöht und nicht erniedrigt.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Isothermen der Zweisalzsysteme $K_2/Ca/(NO_3)_2/H_2O$ und $Na_2/Ca/(NO_3)_2/H_2O$ bei 0° und 20° bestimmt.

2. Es wurde hierbei festgestellt, daß sowohl Kaliumnitrat die Löslichkeit von Calciumnitrat erhöht, als auch Calciumnitrat die Löslichkeit von Kaliumnitrat.

3. Das kristallwasserreiche Calciumnitrat verursacht eine Durchkrümmung der Kurven, die beiden anderen kristallwasserfreien Salze nicht.

4. Es wurden die Dreisalzpunkte des Systems $K_2/Ca/Na_2/(NO_3)_2/H_2O$ bei 0° und 20° festgelegt.

5. In Gegensatz zu den Ergebnissen von BARBAUDY bei 30° , konnte bei 0 und 20° ein Bodenkörper keine anderen Hydrate von Calciumnitrat als das Viererhydrat festgestellt werden. Auch Mischkristalle wurden nicht gefunden.

Walsrode, Wolff u. Co.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. August 1927.

Über die Gele der Tonerde.¹⁾

Von D. G. R. BONNELL.

In einer Reihe von Beiträgen „Hydrate und Hydrogele“ haben WILLSTÄTTER²⁾, KRAUT und Mitarbeiter die Darstellung von verschiedenen Modifikationen von Tonerdegelen beschrieben.

Die Hauptmodifikationen wurden als Tonerde *A*, *C* und *B* bezeichnet. Zu ihrer näheren Kennzeichnung haben die genannten Autoren das Verhalten der Modifikationen gegen Säuren und Laugen beschrieben. Verdünnte Salzsäure löst *C* zu einer klaren Flüssigkeit und peptisiert *B*, starke Salzsäure löst *C* und *B* in Kürze, *A* nach längerer Zeit, verdünnte Essigsäure peptisiert *A* und *B* und löst *C*, verdünnte Natronlauge endlich verändert *A* nicht merklich, löst dagegen *B* und *C* zu einer kristalloiden Flüssigkeit.

Zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung wurde der Wassergehalt der Gele von WILLSTÄTTER, KRAUT und Mitarbeitern mit Hilfe der von ihnen zuerst angewandten Aceton-Trocknungsmethode bestimmt, weil sich die älteren Methoden, wegen der großen Instabilität der verschiedenen Gele als unzulänglich erwiesen haben.

In der vorliegenden Arbeit wird als Ergänzung zu den oben genannten Veröffentlichungen das kolloidchemische Verhalten der verschiedenen Gelmodifikationen beschrieben.

Gel C.

Das untersuchte Gel wurde nach der WILLSTÄTTER'schen Vorschrift auf folgende Weise hergestellt.³⁾

Die 65° C warme Lösung von 500 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ in 1 Liter Wasser trägt man auf einmal in 6,5 Liter Ammoniumsulfat-Ammoniakwasser von 60° C ein. Dieses Gemisch enthält 300 g Ammoniumsulfat und 420 cm³ 20%ig. Ammoniak. Während des Fällens und im Verlauf weiterer 15 Minuten wird lebhaft gerührt, wobei man die Temperatur nicht unter 60° C sinken läßt. Man

¹⁾ Vgl. vorläufige Mitt. Ber. 60 (1927), 1916.

²⁾ Ber. 56—58 (1923—1925).

³⁾ Ber. 57 (1924), 1088.

verdünnt auf 40 Liter und dekantiert, wobei sich der Niederschlag zunächst rasch absetzt. Beim vierten Dekantieren fügt man zum Waschwasser (etwa 40 Liter) einmal 80 cm³ 20%ig. Ammoniak hinzu. Nach häufigem Auswaschen wird die Waschflüssigkeit nicht mehr klar, und von da ab dekantiert man noch zweimal.

Das auf diese Art erhaltene Gel ist weiß, etwas plastisch und verhält sich gegenüber Lackmus neutral. Die nachstehende Tabelle gestattet einen Vergleich der hier ermittelten mit den von WILLSTÄTTER und Mitarbeitern gefundenen Eigenschaften des Gels C.

Tabelle 1.

Reagens	WILLSTÄTTER'S Präparat	Dieses Präparat
1% HCl	kalt in einigen Stunden, warm rasch und klar löslich	kalt in 1 $\frac{1}{2}$ Stunde, warm rasch und klar löslich
35% „	kalt in etwa 30 Min., warm sofort löslich	kalt in ungef. 20 Min., warm sofort löslich
12% Essigsäure	in der Wärme in 10 Minuten löslich	in der Wärme in einigen Min. löslich

Zur näheren Untersuchung des Verhaltens gegen Salzsäure wurden verschiedene Mengen einer Suspension des Gels C von bestimmter Konzentration in verschiedenen Verhältnissen von HCl zu Al₂O₃ unter Rückflußkühlung 5 Stunden lang gekocht. Alle erhaltenen Flüssigkeiten wurden auf eine Konzentration von 0,5% Al₂O₃ verdünnt.

Nach kurzer Zeit sedimentierte der größte Teil der Suspension, die überstehende Flüssigkeit war schwach getrübt, die getrübte Flüssigkeit klärte sich nach zwei Tagen. Mit zunehmenden Mengen Salzsäure nimmt der Gehalt an Suspendiertem ab. Bei Anwendung von äquivalenten Mengen Salzsäure und Tonerde erhält man eine klare, kristalloide Lösung von AlCl₃.

Bei der Filtration durch ein grobes Membranfilter verbleibt als Rückstand eine trübe, gelartige Masse. In allen Fällen erhält man als Filtrat wasserklare Flüssigkeiten, die keine kolloiden Bestandteile enthalten; denn bei der Ultrafiltration dieser Filtrate bleibt auf den sehr feinporigen, gegen Kongorot dichten Ultrafeinfiltern kein Rückstand.

Die Bestimmungen des Chlorgehaltes im Ultrafiltrat ergeben, daß die Suspensionen Salzsäure nicht merklich absorbiert haben.

Es wurde versucht, Aufschluß über die Teilchengröße in den Präparaten zu erhalten.

Der Versuch, die Teilchengröße durch die Sedimentationsgeschwindigkeit zu bestimmen, war ohne Erfolg, weil wegen der Ungleichheit der Größe der Teilchen keine exakte Trennungsfläche zwischen dem Hydrosol und der überstehenden Flüssigkeit erhalten werden konnte.

Die ultramikroskopische Betrachtung des Präparats *C* läßt nur große, flockenartige Gebilde erkennen.

Goldhydrosole, z. B. Formolgold mit Tonerde *C* geschüttelt, bilden Goldlack. Durch genügende Mengen Tonerde werden die Goldteilchen vollkommen adsorbiert und ohne Farbumschlag ausgeflockt. Bei allmählicher Verringerung der Konzentration an Tonerde wird bei den Koagulationsversuchen ein Gebiet erreicht, in welchem Farbumschlag eintritt. Die abgesetzten Teilchen sind von violettroter Färbung. Die Ursache für diese Erscheinungen liegt darin, daß bei gleichem Goldgehalt und abnehmender Menge Tonerde die Packungsdichte der an den Tonerdeteilchen abgeschiedenen Goldultramikronen allmählich größer wird.¹⁾

Die Schutzwirkung gegen Elektrolytfällung ist gering, die Goldzahl beträgt 1,5—1,8 (auf Al_2O_3 bezogen).

Tabelle 2.

Menge in mg Tonerde (bezogen auf Al_2O_3) in $10 \text{ cm}^3 \text{ Au}_F$	Farbe der Lösung		Farbe des Niederschlags vor dem Zusatz von NaCl
	vor dem Zusatz von NaCl	nach dem Zusatz von NaCl	
0,6	violett rot	violett	violett rot
0,9	" "	"	" "
1,2	rot "	"	" "
1,5	"	violett rot	rot
1,8	"	rot	"
2,1	"	"	"
2,4	"	"	"

Gel B.

Dieses Präparat wurde wie folgt dargestellt: 250 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ in 750 cm^3 Wasser erwärmt man auf 55° C und trägt die Lösung auf einmal unter stärkstem mechanischem Rühren in 2,5 Liter auf 55° C erwärmtes Ammoniak von 15% ein. Die Temperatur steigt auf 58° C und wird unter fortgesetztem Rühren kurze Zeit (höchstens $\frac{1}{2}$ Stunde) zwischen 55° und 60° C gehalten. Man verdünnt die Suspension auf 12 Liter und wäscht unter möglichst voll-

¹⁾ Joël, Das kolloide Gold in Biologie u. Medizin, S. 77. Leipzig 1925

ständigem Dekantieren mit Wasser. Vor dem vierten Male wird der Niederschlag mit $1\frac{1}{2}$ Liter 15%igem Ammoniak verrührt. Dann wäscht man so lange aus, bis das Wasser drei aufeinander folgende Male nicht mehr klar geworden ist, wenn die Waschflüssigkeit von dem am Boden haftenden plastischen Gele vollständig abgegossen werden kann, ohne daß dieses merklich suspendiert wird.

Dieses weiße plastische Gel löst sich ähnlich wie das von WILLSTÄTTER beschriebene in 35%iger HCl in 2 bis 10 Minuten.

Wie in C wurden Tonerde und Salzsäure, und zwar in nachfolgenden Verhältnissen, unter Rückflußkühlung 4—5 Stunden lang gekocht.

0,1 Mol Salzsäure auf 1 Mol Al_2O_3					
1	"	"	"	1	"
2	"	"	"	1	"
3	"	"	"	1	"
4	"	"	"	1	"
5	"	"	"	1	"
6	"	"	"	1	"

Alle erhaltenen Suspensionen wurden auf 0,5% Al_2O_3 verdünnt.

Der Einfachheit halber werden die so erhaltenen Suspensionen als Lösung 0,1 (d. h. 0,1 Mol HCl auf 1 Mol Al_2O_3) 1, 2, 3, 4, 5, und 6 bezeichnet.

Die Suspensionen sind polydispers; während die größeren Aggregate sofort sedimentieren, tritt eine vollständige Klärung der Flüssigkeit erst nach Verlauf mehrerer Tage ein. Im intensiven Lichtkegel des Ultramikroskops zeigen alle Flüssigkeiten ein ausgesprochenes Tydallphänomen. Aus dieser Tatsache könnte man auf eine Peptisation schließen. Weiter unten wird jedoch der Beweis erbracht, daß eine Peptisation nicht vorliegen kann.

Bei der Filtration durch Membranfilter von ungefähr 90 μ maximaler Porenweite, erhält man schwach opaleszierende Filtrate. Die ultramikroskopische Untersuchung dieser Filtrate läßt eine geringe Anzahl Submikronen erkennen, die bei der Ultrafiltration mit Ultrafeinfiltern zurückgehalten werden. Die Ultrafiltrate sind dann wasserklar und frei von kolloiden Bestandteilen. Nach der Analyse sind etwa 7% der ursprünglichen Konzentration an Tonerde als kolloid gelöst zu betrachten.

Das positive Ergebnis der Chlorbestimmung in den Filtraten beweist, daß der Filtrerrückstand bestimmte Mengen Salzsäure sorbiert, deren Menge von der angewandten Menge Salzsäure fast unabhängig ist.

Bei der ultramikroskopischen Untersuchung der Suspension erkennt man gut zu beobachtende und gut auszählbare Submikronen in deutlicher BROWN'scher Bewegung. Ein Amikronenkegel, d. h. ein unauflösbarer Tyndallkegel, hervorgerufen durch amikroskopische Teilchen, ist nicht vorhanden.

Durch Auszählen der Teilchen in der Volumeinheit konnte festgestellt werden, daß unabhängig von der Art der Suspension mit verschiedenem Gehalt an HCl die Teilchenzahl dieselbe ist. Ferner konnte festgestellt werden, daß die Teilchen der Lösung 5 viel lichtschwächer, also kleiner sind als in Lösung 0,1.

Die übereinstimmende Zahl der Teilchen in der Volumeinheit bei allen fünf Lösungen legte die Frage nahe, ob in dem ursprünglichen, nicht mit Salzsäure behandelten Gel auch schon die gleiche Teilchenzahl existiere. Die Untersuchungen bestätigten die Annahme; die Teilchenzahl der ursprünglichen, nicht mit Salzsäure behandelten Gele stimmt mit der der anderen Lösungen überein.

Ein Vergleich der ultramikroskopischen und der analytischen Befunde, der bei gleichbleibender Teilchenzahl eine Konzentrationsabnahme der kolloiden, eine Konzentrationszunahme der kristalloiden Tonerde bei steigender Menge angewandter Salzsäure ergibt, legt den Schluß nahe, daß es sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf die Tonerdesuspension *B* nicht um eine Peptisation, sondern um ein allmähliches teilweises Auflösen der Substanz jedes einzelnen Kolloidteilchens handelt. Bei diesem Vorgang des allmählichen Auflösens wird ein Zustand erreicht, bei dem die Teilchen klein genug sind, um eine genügend feine, schwer absetzende Suspension zu ergeben. In diesem Falle entsteht ein Hydrosol mit deutlichem Tyndallkegel, während vor der Behandlung mit Salzsäure, nach dem Absetzen des Gels, die überstehende Flüssigkeit nahezu optisch leer war.

Die quantitativen Resultate sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Zur Erklärung dieser Resultate ist es nicht unbedingt erforderlich, Primärteilchen anzunehmen; es ist höchstwahrscheinlich, daß Sekundärteilchen vorliegen, welche aus sehr fest aneinander haftenden Primärteilchen verschiedener Größe gebildet werden. Der mitgeteilte Zusammenhang zwischen der Größe der ultramikroskopischen Teilchen und der jeweiligen Konzentration an kristalloider Tonerde würde sich dann am einfachsten so erklären lassen, daß in den Sekundärteilchen die kleinsten der im Aggregat vorhandenen Primär-

Tabelle 3.

Lösung	Teilchenzahl für eine Verdünnung 1 : 20	Konzentration der un- gelösten Tonerde, als Al_2O_3 angegeben in Proz.	Gesamte Konz. der Tonerde, als Al_2O_3 angegeben in Proz.
0,1	75	0,5	0,5
1	72	0,46	0,5
2	73	0,38	0,5
3	69	0,30	0,5
4	70	0,22	0,5
5	62	0,14	0,5
ursprüngl. Präparat	84	0,5	0,5

teilchen bei der Einwirkung von Salzsäure jeweils in Lösung gehen. Die Teilchen verlieren also Masse bei gleichzeitiger Zunahme der kristalloiden Anteile an Tonerde.

In Übereinstimmung mit dem beschriebenen Gel *C* bildet das Gel *B* beim Schütteln mit Formolgold Goldlack; es tritt aber in diesem Falle bei allmählicher Verringerung der Konzentration an Gel *B* kein Farbumschlag ein. Die Goldzahl ist mit 0,08—0,1 kleiner als die des Gels *C*, so daß in vorliegendem Falle von einer größeren Schutzwirkung auf Formolgold gegen Elektrolytfällung gesprochen werden kann.¹⁾

Gel A.

Dieses Gel wurde nach WILLSTÄTTER wie folgt dargestellt:

Man hat die Fällung des Tonerdehydrates bei 55° bis 60° C eine halbe Stunde kräftig gerührt, wie bei der Darstellung des Präparates *B*. Dann wird die Mischung, die man nicht von der Mutterlauge zu trennen braucht, in einen 5 Liter-Kolben mit eingeschliffenem Kühler umgefüllt und darin 48 Stunden in gelindem Sieden erhalten. Danach wird die Suspension im Dekantiertopf auf 12 Liter verdünnt und beim Auswaschen vor dem vierten Dekantieren mit Ammoniak verrührt. Auch hier ist das Auswaschen beendet, wenn die Waschflüssigkeit dreimal nacheinander trüb geblieben und vom plastischen Niederschlag restlos abzugießen ist.

Das erhaltene Gel ist nach den Angaben von WILLSTÄTTER vollkommen unlöslich in 1%iger Salzsäure, schwer löslich in kalter oder heißer konzentrierter Salzsäure.

Dieses Gel unterscheidet sich sehr von allen bisher beschriebenen Tonerdegelen. Obwohl es in einem Überschuß von Salzsäure sehr

¹⁾ Vgl. ZSIGMONDY u. THIESSEN, Das kolloide Gold, Kap. 32. Leipzig 1925.

schwer löslich ist, läßt es sich von letzterer sehr leicht peptisieren. Nach den Angaben von MÜLLER¹⁾ nimmt die Peptisierbarkeit der Tonerde ab, wenn sie unter Wasser aufbewahrt wird. Er sagt: „Lag ein völlig frisch gefällter Niederschlag vor, der möglichst rasch rein gewaschen, so war der Verbrauch an Elektrolyt ein wesentlich geringerer, als wenn das Hydrogel z. B. in feuchtem Zustande einige Stunden stehen geblieben war.“ Ferner fand er: „bei Gelen, die eingetrocknet waren, gelang die Anätzung²⁾ überhaupt nicht mehr“.

Das Gel A zeigt in dieser Beziehung ein ganz anderes Verhalten. Es verliert nach monatelangem Aufbewahren seine Peptisierbarkeit nicht. Beim Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure erhält man einen glasartigen Rückstand, der in Wasser nicht gelöst wird, sondern unter heftiger Gasentwicklung zu einem äußerst feinen Pulver zerfällt, ähnlich wie die Zinnsäure und gelegentlich die Kieselsäure.³⁾ Durch die Trocknung sind keine irreversiblen Zustandsänderungen eingetreten, die Peptisierbarkeit bleibt unverändert bestehen. Dagegen hebt Glühen des Rückstandes die Peptisierbarkeit vollständig auf.

Bei der Behandlung mit überschüssiger 20%iger Salzsäure löst sich das Gel bei 4—5stündigem Kochen zwar langsam zu einer klaren Lösung, aber es gelingt nicht, als Zwischenstufe eine kolloide Lösung zu erhalten. Interessant ist die Erscheinung, daß, wenn die gekochte Suspension vor ihrer vollständigen Auflösung in verdünnter HCl mit Wasser genügend verdünnt wird, man einen Grenzzustand erreicht, in dem sich die Suspension zu einer kolloiden Lösung verteilt. Dasselbe Verhalten zeigen die kolloiden Lösungen nach der Ausfällung mit Salzsäure oder Kochsalz. Bei genügender Verdünnung löst sich der gefällte Niederschlag wieder zu einer kolloiden Lösung. Ein Verhalten, wie es auch die Metazinnsäure zeigt.⁴⁾

Nach kurzer Benetzung mit sehr wenig konzentrierter Salzsäure zerteilt sich das Gel beim Verdünnen mit Wasser zunächst zu einer groben Suspension, die sich langsam in eine stark opaleszierende kolloide Lösung umwandelt.

¹⁾ Z. anorg. Chem. 57 (1908), 319.

²⁾ Anätzung ist ein früher häufig gebrauchter Ausdruck für Peptisation.

³⁾ R. ZSIGMONDY, Z. anorg. Chem. 89 (1914), 210. Auch Kolloidchemie, Spez. Teil, S. 111. 5. Aufl., 1927.

⁴⁾ R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie, II, S. 115. 5. Aufl. 1927.

Darstellung der Hydrosole.

Bestimmte Mengen dieses Gels A werden mit wechselnden Mengen Salzsäure versetzt, und zwar in folgenden Verhältnissen:

200 Äquivalente	Al_2O_3 :	1 Äquivalent	HCl
100	" : 1	"	"
50	" : 1	"	"
25	" : 1	"	"
10	" : 1	"	"
5	" : 1	"	"

Alle Hydrosole wurden auf 0,3% Al_2O_3 verdünnt. Sie werden in folgendem als Sol 200 (d. h. 200 Äquivalent Al_2O_3 :1 Äquivalent HCl) Sol 100 usw. bezeichnet.

Sol 200 wurde durch 7stündiges Erhitzen unter Rückflußkühlung erhalten; Sol 100 durch 3stündiges Erhitzen und die anderen Sole entsprechend kürzeren Zeiten. Kein Sol konnte aber in der Kälte dargestellt werden. Im Aussehen unterscheiden sich die kolloiden Lösungen durch abnehmende Opaleszenz. Sol 200 zeigt eine starke Opaleszenz. Dagegen ist diese Erscheinung nur gering bei den Solen 25, 10 und 5.

In der Zeitdauer von ungefähr zwei Monaten sedimentieren die Sole 200 und 100. Die Sole 50, 25, 10 und 5 bleiben unverändert. Im Ultramikroskop zeigen die Sole große Unterschiede. Sol 200 enthält zahlreiche Submikronen neben wenigen großen Konglomeraten, welche das Gesichtsfeld stark aufhellen. Außerdem zeigt dieses Sol einen sehr starken Lichtkegel, der bei zunehmender Verdünnung des Sols allmählich lichtschwächer wird. Sol 100 hat entsprechend kleinere Submikronen. Sichtbare Konglomerate sind nicht vorhanden, der Lichtkegel ist etwas schwächer, als in Sol 200. Sol 50 zeigt noch einen geringen Gehalt an Submikronen, die in Sol 25, 10 und 5 vollkommen verschwunden sind. Der Lichtkegel wird allmählich schwächer und läßt sich in den Solen 25, 10 und 5 bei einer Verdünnung 1:100 nicht mehr erkennen.

Bei der Ultrafiltration durch ein 3-Minuten-Ultrafeinfilter geben die Sole 200 und 100 ein wasserklares Filtrat, das weder Tonerde noch Salzsäure in meßbaren Mengen enthält. Alle kolloiden Anteile bleiben als gallertige Massen auf dem Filter zurück. Bei den Solen 50, 25, 10 und 5 enthält das Filtrat zunehmende Mengen Salzsäure. Eine Prüfung auf Aluminiumionen mit Ammoniak bleibt negativ, in allen Fällen ist der gesamte Anteil an Kolloid vom Filter zurückgehalten worden.

Die Filtrationsrückstände sind sämtlich reversibel löslich. Im frischen Zustand lösen sie sich schnell und vollständig in Wasser, auch dann, wenn sie auf dem Filter trocken gesaugt worden sind. Dies war der Fall sogar bei Sol 10 und 5, obwohl ein bestimmter Teil der Salzsäure durch das Filter gelaufen war, d. h. trotzdem aus dem Filtrerrückstand ein Teil des Peptisationsmittels entfernt worden war. Bei Zinnsäure ist dies nicht der Fall; hier sind nur die Rückstände, die das Peptisationsmittel noch im Überschuß enthalten, wieder löslich. Selbst nach dem Eintrocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure bleibt bei den vorliegenden Präparaten von kolloider Tonerde die Reversibilität bestehen. Man erhält glasartige Rückstände, die in kaltem Wasser quellen und sich langsam auflösen. Die Gelbildung der Tonerde durch Ultrafiltration bedingt demnach keine irreversiblen Zustandsänderungen. In dieser Eigenschaft zeigen die Gele große Ähnlichkeit mit Gummi arabicum und Gelatine; sie stehen aber im Gegensatz zur Zinnsäure, deren Gele nach dem Eintrocknen, selbst bei Anwendung von Ätzkali als Peptisationsmittel, sich nicht mehr lösen.¹⁾

Ähnlich wie die Kieselsäure und die Zinnsäure lassen sich die Sole der Tonerde *A* weitgehend durch Einkochen konzentrieren, bevor Gelbildung eintritt, wie nachfolgende Tabelle zeigt.

Tabelle 4.

Sol	Al ₂ O ₃ -Konzentration in den erhaltenen Gelen in Proz.	Sol	Al ₂ O ₃ -Konzentration in den erhaltenen Gelen in Proz.
200	4,8	25	7,3
100	8,1	10	3,4
50	15,6	5	2,2

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die Konzentration an Al₂O₃ bis Sol 50 steigt und dann wieder allmählich abnimmt. Diese Erscheinung ist folgendermaßen zu erklären: Die Teilchengrößen in den Hydrosolen nehmen von Sol 200 bis Sol 5 ständig ab, während der Gehalt an Elektrolyten in derselben Richtung zunimmt. Infolge der abnehmenden Teilchengrößen sollte von Sol 200 bis Sol 5 die Konzentration, bei der gerade Gelbildung eintritt, dauernd größer werden. Infolge der zunehmenden Konzentration der Elektrolyte sollte indes durch deren koagulierende Wirkung die Grenze der

¹⁾ Vgl. ZSIGMONDY, *Z. anorg. Chem.* 89 (1914), 212, und HEINZ, Inaug.-Diss., Göttingen 1914.

Gelbildung von Sol 200 zu Sol 5 bei fortlaufend geringeren Konzentrationen liegen.

Wir sehen aus dem beobachteten Maximum der Konzentration der Gelbildung bei Sol 50, daß bis zu diesem Punkt der Einfluß der Teilchengröße die Gelbildung vorwiegend bestimmt. Von diesem Punkt bis zum Sol 5 ist jedoch dafür die zunehmende Elektrolytkonzentration in erster Linie maßgebend. Das Auftreten eines Maximums der Grenzkonzentration der Gelbildung ergibt sich also aus der Wechselwirkung von Teilchengröße und Elektrolytkonzentration. Auch in dieser Eigenschaft unterscheidet sich das Gel *A* von den Zinnsäurenolen (mit Kalilauge als Peptisationsmittel), die sich bis zur Gelbildung um so mehr eindicken lassen, je mehr Alkali zur Peptisation verwendet wird.¹⁾

Ähnlich wie die durch Ultrafiltration hergestellten, sind auch die durch Eindampfen der säurehaltigen Lösung gewonnenen Gele reservibel löslich. Sie lösen sich leicht im Wasser, auch nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure, wobei allerdings eine Quellung als Übergangszustand eintritt. Diese Erscheinung steht wieder im Gegensatz zu Zinnsäure, deren Gallerte beim Verdunsten sich langsam in eine unlösliche Masse verwandelt, die im Wasser unter Gasentwicklung zu einem lockeren Pulver zerfällt. ZSIGMONDY²⁾ machte allerdings bei einem alten Hydrosol der Zinnsäure die Beobachtung, daß es sich zu einer gummiartigen Masse einkochen ließ, die im Wasser wieder löslich war; ein Verhalten, das dem oben erwähnten der Tonerde *A* ähnlich ist.

Die bisher beschriebenen Versuche wurden mit Solen gemacht, die Tonerde in großem Überschuß enthielten. Völlig anders verlaufen die Versuche, wenn Sole mit äquivalenten Mengen Salzsäure und Tonerde verwendet werden. Bei kurzem Kochen bleibt das Gel eine absetzende Suspension, die nach 8—10stündigem Kochen sich zu einer wasserhellen kristalloiden Flüssigkeit löst, ohne daß eine Kolloidzerteilung als Zwischenstufe gebildet wird. Um eine kolloide Lösung zu erhalten, muß man nach halbstündigem Kochen der Suspension, die Salzsäure mit Wasser auf 0,5 % verdünnen. In diesem Fall bildet sich eine stark opaleszierende, milchigtrübe Kolloidlösung, die beim Eindampfen nicht gelatiniert, sondern beim Erreichen einer bestimmten Salzsäurekonzentration flockig ausfällt. Der Niederschlag löst sich wieder beim Verdünnen.

¹⁾ ZSIGMONDY, l. c.

²⁾ ZSIGMONDY, Kolloidchemie, 4. Aufl., S. 239.

Bei der Filtration durch ein 3-Minuten-Ultrafeinfilter bleibt als Rückstand eine trübe, gallertige Masse auf dem Filter; das Filtrat ist wasserklar und enthält sowohl Aluminium- als Chlorionen. Die Analyse zeigt, daß nur 3,5 % der ursprünglich angewandten Tonerde kristalloid gelöst sind.

Gel *A* übt auf Formolgold eine deutliche Schutzwirkung gegen Elektrolytfällung aus. Die Goldzahl ist wesentlich kleiner als bei den Gelen *B* und *C*, nämlich 0,03—0,05 (auf Al_2O_3 bezogen).

Zusammenfassung.

Die von WILLSTÄTTER und dessen Mitarbeitern beschriebenen Gele der Tonerde *A*, *B* und *C* wurden erneut dargestellt. Die Gele *C* und *B* zeigten in allen wesentlichen Punkten das gleiche Verhalten, wie es von WILLSTÄTTER und Mitarbeitern beschrieben wurde.

Darüber hinaus wurde festgestellt, daß die Gele *C* und *B* mit kolloidem Gold rot oder violett gefärbte kolloide Gemenge, sogenannte Goldlacke geben. Der Farbton hängt bei Gel *C* von dem Verhältnis Gold zu Tonerde—Gel ab.

Bei Behandlung mit Salzsäure wurden die Gele *C* und *B* nicht peptisiert, sondern kristalloid gelöst.¹⁾ Der Rest blieb zurück als Suspension oder Hydrosol.

Gel *A* wird von einem Überschuß verdünnter Salzsäure nicht peptisiert und nur wenig gelöst. Auch konzentrierte Salzsäure wirkt nur sehr langsam ein. Beide Befunde stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von WILLSTÄTTER und Mitarbeitern.

Weiterhin ergab sich jedoch, daß durch kleine Mengen von Salzsäure (weniger als der Tonerde äquivalent) die Gele sehr leicht peptisiert werden. Die Teilchengröße in diesen Hydrosolen hängt stark ab von der Menge der angewandten Salzsäure. Die Rückstände dieser Hydrosole beim Eintrocknen im Vakuum oder nach dem Ultrafiltrieren sind wieder im Wasser kolloid löslich. Die Rückstände der Vakuumtrocknung erscheinen äußerlich wie Gummi arabicum und zerteilen sich auch ähnlich wie dieses, z. T. unter vorausgehender Quellung in Wasser.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor ZSIGMONDY für die Anregung zu dieser Arbeit zu danken. Ebenfalls bin ich Herrn Dr. THIESSEN zu Dank verpflichtet.

¹⁾ Bei Überschuß von Tonerde nur teilweise.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Dezember 1927.

Zur Kenntnis des Osmiums.

Die quantitative Bestimmung des Osmiums.

Abhandlung II.¹⁾

Von E. FRITZMANN.

Mit einer Figur im Text.

In den letzten zwei Jahrzehnten ist eine ganze Reihe von analytischen Methoden für die Bestimmung des Osmiums vorgeschlagen worden. Die Bestimmungsmethoden dieses Elementes zerfallen in zwei wohldefinierte Gruppen.

1. Gravimetrische Methoden.

Diese führen stets zur Wägung des Osmiums in metallischem Zustande. Die Trennung des Osmiums von anderen Metallen beruht auf der Flüchtigkeit der Verbindung OsO_4 und geschieht durch Destillation derselben aus einem Gemische der zu analysierenden Substanz mit verschiedenen Oxydationsmitteln in saurem Medium. Von solchen Mitteln werden von jeher Salpetersäure und Königswasser und in letzter Zeit die Sauerstoffverbindungen des Chlors, Mangans und Chroms in Verbindung mit Schwefelsäure angewandt. Die destillierte flüchtige Osmiumverbindung wird gewöhnlich über einer alkalischen Lösung gesammelt und dann entweder durch Alkohol, Hydrazin, Formalin, Ameisensäure, Aluminium mit Alkali, Metallegierungen usw. reduziert, oder nach FREMY durch Ammoniumchlorid als $\text{Os}(\text{NH}_3)_4\text{O}_2\text{Cl}_2$ oder durch Schwefelwasserstoff als Sulfid oder Hydroxysulfid gefällt. Zuletzt wird das reduzierte Metall oder der erzielte Niederschlag endgültig im Wasserstoffstrome geglüht und gewogen.

2. Volumetrische Methoden.

Die Bestimmung des Osmiumtetroxyds geschieht auf jodometrischem Wege, welcher zuerst von KLOBBIE²⁾ vorgeschlagen

¹⁾ I. Abhandlung in *Z. anorg. u. allg. Chem.* **163** (1927), 165. Zu lesen ist S. 165 Zitat 2: *J. russ. Chem. Ges.* **25** (2) (1893), 101, und S. 166 Zitat 3 statt (l. c.) *Zbl.* **1922**, III, 119; *Z. f. wissenschaftl. Mikroskopie* **38**, S. 346—349.

²⁾ *Zbl.* **1898**, II, 65; Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, Juni 1898.

worden ist; teilweise, wenn auch nur in gewissen Fällen, kann das Osmium durch Titration mit Kaliumpermanganat nach O. RUFF¹⁾ und F. BORNEMANN bestimmt werden.

Eine vergleichende Abschätzung aller dieser Methoden hinsichtlich ihrer Vorzüge und Nachteile ist in einer Abhandlung von C. PAAL und C. AMBERGER²⁾ und teilweise auch von O. RUFF³⁾ gegeben worden.

Ende 1926 hatte ich die Aufgabe, eine schnelle und sichere Bestimmungsmethode des Osmiums in verschiedenen, teilweise recht schwer oxydierbaren, eventuell in schwefelhaltigen Verbindungen desselben und in Osmiumsulfid auszuarbeiten. Dank der reichen Erfahrungen betreffs der Oxydation und Destillation des Osmiums ist es mir gelungen, diese Aufgabe erfolgreich zu lösen.

Als Beispiel und Untersuchungsobjekt wähle ich in dieser Abhandlung ein verhältnismäßig schwer oxydierbares Osmiumsulfidpräparat, welches nicht mehr als 25 % Osmium enthielt, außerdem etwa 50 % Schwefel, Eisen (als Sulfid), Silicium, Sauerstoff usw.

Die vorläufige Oxydation des Osmiumsulfids wurde quantitativ auf verschiedenem Wege unter übrigens gleichen Bedingungen zur Erzielung vergleichbarer Resultate untersucht. Es erwies sich, daß Königswasser (von der Zusammensetzung 1 Tl. HNO_3 und 4—5 Tl. HCl) das Osmiumsulfid (in Menge von 0,5 g) im Verlauf von 60 bis 70 Stunden völlig oxydiert; eine kleine Zugabe von einer 3—5 %ig. Natriumchloratlösung zu Königswasser verkürzt die Oxydationszeit bis auf 30 Stunden. Chlor- und Bromwasser wirken noch langsamer, wobei endgültig eine vollständige Oxydation des Osmiums und des Schwefels zu Osmiumtetroxyd und Schwefelsäure erreicht wird. Sehr energisch verläuft die Oxydation mittels Kaliumpermanganat oder Kaliumbichromat in Gegenwart von Schwefelsäure: in beiden Fällen ging der Prozeß gleich schnell vonstatten und war in einigen Stunden beendet. Am besten aber erwies sich das Gemisch von Chrom- und Schwefelsäure (weiterhin der Kürze wegen schlechthin „Chromgemisch“ genannt) von einer bestimmten Konzentration, welches ermöglichte, die Oxydation derselben Menge (0,5 g) Osmiumsulfid während einer oder höchstens anderthalb Stunden zu beenden⁴⁾.

¹⁾ *Z. anorg. Chem.* 65 (1910), 429; *Zbl.* 1910, I, 1691.

²⁾ *Ber.* 40 (1907), 1378; *Zbl.* 1907, I, 1395.

³⁾ l. c.

⁴⁾ Die Lösungen der Oxydationsmittel, wie HNO_3 , $[\text{KClO}_3]$, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und CrO_3 werden dem Reaktionsgemisch stets allmählich hinzugefügt.

Die Oxydation und Destillation wurde in diesen Versuchen, wie auch bei allen weiter beschriebenen analytischen Bestimmungen, stets im Apparate von LEDEBUR und KARPOFF¹⁾ ausgeführt. Dieser für jeden mit Osmium Arbeitenden unentbehrliche Apparat erwies sich nach etlichen Abänderungen sehr zweckmäßig (Fig. 1) und besteht aus einem Würtzkolben *B* (Inhalt 100–150 cm³), in dessen oberen Hals ein bis zum Boden reichender Tropftrichter *A* (75 cm³) eingeschliffen ist; an das Seitenrohr des Kolbens ist ein Kühler *C*

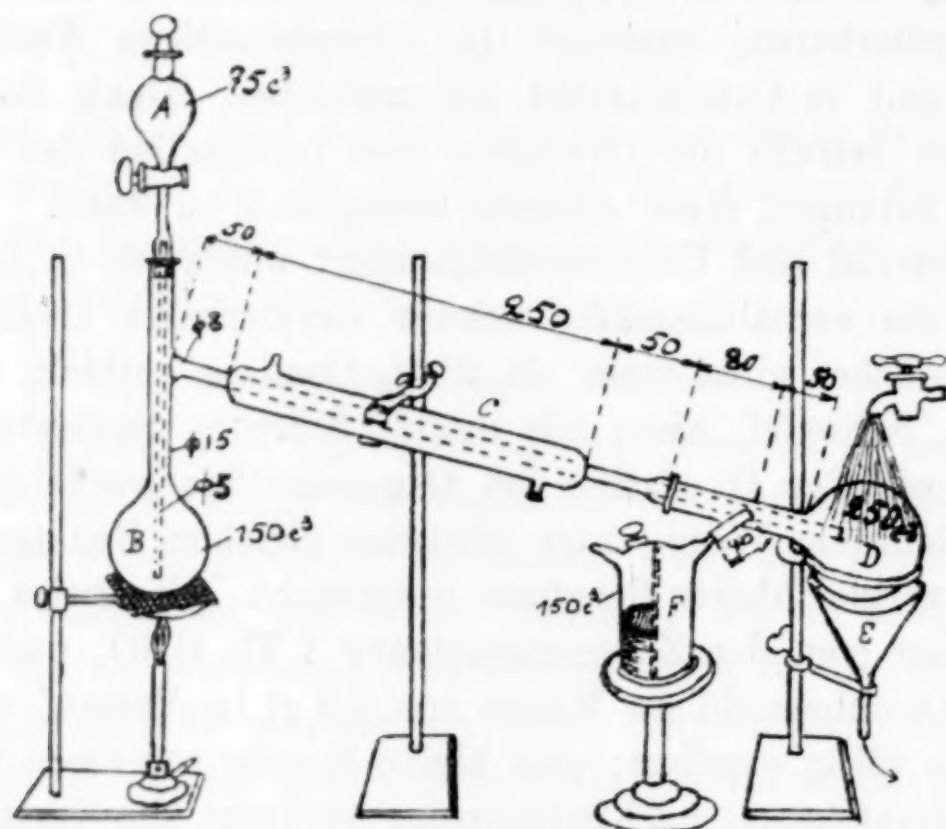


Fig. 1.

angeschmolzen, dessen Innenrohr im Zentrum eines angeschliffenen runden Rezipienten *D* (Inhalt 150–250 cm³) endet; letzterer ist mit einem Seitenrohr am Halse und mit einer angeschliffenen Gaswaschflasche²⁾ *F* versehen. Die Anordnung der Apparatur ist aus der Zeichnung (Fig. 1) zu ersehen. Besonders ist darauf acht zu geben, daß der Kolben *B* und der Rezipient *D* auf Ringen sorgfältig montiert sind, wobei der Ring für den letzteren mit Isolierband umwickelt und der Kühler vom Quetschhahn sanft unterstützt wird; dadurch wird einem Zerbrechen des Apparates vorgebeugt. Nimmt man den Apparat auseinander, so ist zuerst das Wasser aus dem Kühler und die Gummischläuche zu entfernen, dann die Flasche *F*,

¹⁾ *Ber. d. russ. Platininst.*, Heft 4 (1926), 357.

²⁾ Am zweckmäßigsten ist das System TISCHTSCHENKO, bei dem ein Übersaugen der Flüssigkeit in den Apparat ausgeschlossen ist (s. Fig. 1 *F*).

danach der Rezipient *D* durch gleichzeitiges sanftes Heben und Abziehen vom Kühlrohr; darauf wird der Trichter *A* entfernt und zuletzt faßt man den Kolben *B* am Halse und zugleich am Seitenrohr ($\Phi 8$) mit dem Kühler und befreit denselben (*B*) vom Stativ, gießt den Inhalt aus und wäscht mit Wasser. Durch solche Handgriffe wird einem Springen des Apparates vorgebeugt.

Zweckmäßig ist es, den Rezipienten *D* durch Wasser aus der Leitung zu kühlen, das vom Glastrichter *E* aufgefangen und abgeführt wird: dadurch werden die Osmiumtetroxyddämpfe zurückgehalten und gelangen überhaupt nicht in die Gaswaschflasche. Auf der Zeichnung ist der Inhalt von *A*, *B*, *D*, *F* in cm^3 angegeben, die Länge einzelner Teile — in mm, Φ — bedeutet äußerer Durchmesser.

Die Osmiumbestimmung wird in folgender Weise ausgeführt. Es wird so viel Substanz gewählt, daß man etwa 0,1 g metallisches Osmium erzielt; im gegebenen Falle 0,5 g Osmiumsulfid. Die Substanz wird mittels eines gewogenen kleinen Reagenzröhrchens, von einer mit einem langen geraden Fortsatz endenden Nickeldrahtspirale gefaßt, auf den Boden des geneigten Würtzkolbens gebracht, so daß die Substanz nicht an den Wänden des Halses und des Kolbens haften bleibt, sondern genau in die Mitte des Bodens ausgeschüttet wird. Danach wägt man das Röhrchen abermals. In den Rezipienten werden drei Tropfen einer sehr konzentrierten oder fast gesättigten Lösung von Ätznatron gebracht und die Gaswaschflasche mit einer 1 %ig. Ätznatronlösung beschickt. Nachdem der Apparat hermetisch zusammengestellt, wird durch den Tropftrichter ein Gemenge von 10 cm^3 Wasser und 5 cm^3 Schwefelsäure (1,84) und dann 5 cm^3 einer 10 %ig. Chromtrioxydlösung¹⁾ hinzugefügt. Nach Zugabe der genannten Lösungen wird der Kolben so erhitzt, daß die Destillation nicht sehr schnell vonstatten geht. Sobald das Reaktionsgemisch ins Sieden gerät, beginnt ein Ring aus Osmiumtetroxyddämpfen längs dem Halse des Würtzkolbens emporzusteigen und nach 30 Sek. erscheint im Kühlrohre eine Schicht kristallinisches Osmiumtetroxyd²⁾, welches etwa 50—60 % der Gesamtmenge des

¹⁾ Die Schwefel- und die Chromsäurelösungen bereitet man in größeren Mengen vorrätig, besonders bei Serienanalysen.

²⁾ Um ein Stocken im Auflösen der Osmiumtetroxydkristalle im Kühlrohr zu vermeiden, ist es zweckmäßig, den Kühler mit Wasser zu füllen, den Hahn der Wasserleitung zu schließen: während der Destillation wird das Wasser heiß, die Kristalle lösen sich auf und die Schicht verschwindet vollständig; danach leitet man vorsichtig fließendes Wasser ein.

im Ausgangsmaterial enthaltenen Osmiums ausmacht. Nach Verlauf von 10 Min., während welcher etwa 5 cm³ Flüssigkeit abdestilliert sind, werden von neuem 5 cm³ einer 10 %ig. Chromtrioxydlösung und nach weiteren 10 Min. die letzten 5 cm³ derselben Lösung hinzugefügt. Hierauf gibt man nach 10 Min. je 5 cm³ Wasser hinzu und destilliert so lange ab, bis das TSCHUGAJEFF'sche Reagens¹⁾ weiter keine rote Färbung ergibt. Bei einer gewissen, leicht erzielbaren Fertigkeit ist die Destillation des Osmiums in Verlauf einer Stunde beendet.

Das Destillat wird aus dem Rezipienten in eine weithalsige mit 3—5 cm³ einer 10 %ig. Natriumsulfidlösung²⁾ beschickte Erlenmeyerflasche (Inhalt 500 cm³) versetzt; der Rezipient wird mehrmals mit Wasser ausgespült und die Flüssigkeit in der Flasche bis auf 250—300 cm³ gebracht; dann erhitzt man dieselbe 15 Min. lang auf der elektrischen Heizplatte bis 85—90° und gibt danach vorsichtig Salzsäure (1:1) zu, bis der Geruch von Schwefelwasserstoff auftritt oder die Reaktion schwach sauer wird, zuletzt fügt man noch 1 g Ammoniumchlorid hinzu, wodurch das kolloidale Osmiumsulfid fast momentan koaguliert wird. Die Flüssigkeit wird mit dem Niederschlag weitere 15 Min. lang auf der Heizplatte erhitzt, damit derselbe besser koaguliert und vollständiger ausfällt. Falls zum Ende der Destillation etwas Chromsäure übergeht, was sehr oft bei einem Überschusse von Chromtrioxyd geschieht und was aus der schwach gelben Färbung der aus dem Kühlrohre in den Rezipienten fallenden Destillattropfen zu ersehen ist, so ist es sehr zweckmäßig, zugleich mit Natriumsulfid in die Flüssigkeit etwa 5—10 Tropfen einer 30 % Formalinlösung hinzuzufügen; anderenfalls scheidet sich bei der Ansäuerung mit Salzsäure etwas Schwefeldioxyd und höchstwahrscheinlich auch Osmiumtetroxyd³⁾ aus, wodurch das Ergebnis der Analyse um 0,3—0,5 % niedriger ausfällt.

¹⁾ In ein Reagenzrohr bringt man 1—2 Tropfen einer 5 %-wässrigen Thioharnstofflösung, 1—2 Tropfen Salzsäure und 2—5 Tropfen des Destillats aus dem Kühlrohr (je mehr zum Ende der Destillation, desto mehr Destillat nötig) und erhitzt das Gemisch.

²⁾ Natriumsulfid zur Analyse wird leicht dargestellt, indem man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von reinem Ätznatron bis zur berechneten Gewichtszunahme leitet. Die Berechnung der Gewichtsverhältnisse für Wasser, Ätznatron und Schwefelwasserstoff wird so ausgeführt, daß direkt eine 10 %ig. Natriumsulfidlösung erzielt wird; dieselbe läßt sich Monate lang aufbewahren. Aus Natriumalkoholat (8 %) ist leicht reines Natriumsulfid in festem Zustande darzustellen.

³⁾ Aus dem sogenannten Osmiumsulfid, das in Wirklichkeit aus verschiedenen Oxy- und Hydroxysulfiden besteht, die leicht oxydierbar sind.

Die Flüssigkeit wird heiß durch einen entsprechend ausgerüsteten Goochtiiegel¹⁾ filtriert, während 10 Min. mit heißem (85°) Wasser gewaschen, wobei der Niederschlag nicht bis zur Trockene abfiltriert werden darf, da sonst das Sulfid leicht in kolloidalen Zustand übergehen kann und das Filtrieren ins Stocken gerät. Danach wird der Niederschlag 2—3 mal mit Alkohol gewaschen und während einiger Minuten Luft durchgesogen. Zuletzt wird der Goochtiiegel auf ein Stativ versetzt, mit einem Deckel zugedeckt, ein Wasserstoffstrom eingeleitet und mit einer kleinen Flamme während 15 Min. bis auf 70° erhitzt, bis aller Alkohol und Spuren von Wasser sich verflüchtigt haben, wobei eine reichliche Ausscheidung von übelriechenden von Wasserstoff, Alkohol und Formalin herstammenden Sulfidverbindungen beobachtet wird; danach wird der Niederschlag im Wasserstoffstrome während 30—60 Min. geglüht, bis die blaue Färbung der Wasserstoffflamme verschwindet. Nach dem Abkühlen im Wasserstoffstrome wird der Tiegel gewogen.

Die ganze Operation dauert nur 5 Stunden, angefangen von der ersten Wägung der Substanz und beendet mit der letzten Wägung des metallischen Osmiums.

Zur Erläuterung dieser Methode seien noch einige Bemerkungen hinzugefügt.

1. Die Konzentration des Chromgemisches.

Nimmt man ein konzentriertes Gemisch von 10 cm³ Schwefelsäure (1,84) und 3 g Chromtrioxyd, so destilliert beim Erhitzen sehr wenig kristallinisches Osmiumtetroxyd; im Würtzkolben scheidet sich viel Schwefel aus, die Flüssigkeit nimmt eine braungraue Färbung an, und bald darauf fällt grünes Chromsulfat aus. Zur Fortsetzung der Oxydation waren bedeutende Mengen einer 20 %ig. Chromtrioxydlösung erforderlich, bis die grüne Färbung des Reaktionsgemisches verschwand, das Ergebnis der Analyse war ein Unterschied von einigen Prozenten.

In einem anderen Falle wurde ein Gemisch von 5 cm³ Schwefelsäure und 5 cm³ einer 10 %ig. Chromtrioxydlösung, und in einem dritten Falle — ein Gemisch von 5 cm³ Schwefelsäure und 10 cm³ einer 20 %ig. Chromtrioxydlösung gewählt; unter weiteren Zugaben von Chromlösung und hernach von Wasser wurden bei der Destillation in beiden Fällen gute Resultate erzielt.

Hieraus folgt, daß das konzentrierte wasserfreie Chromgemisch völlig unanwendbar ist und daß die Gegenwart gewisser Mengen Wasser von großer Wichtigkeit ist. Am besten erweist sich das in diesem Verfahren angegebene Verhältnis zwischen Schwefelsäure, Chromtrioxyd und Wasser; dabei gehen

¹⁾ Der mit Asbest beschickte Tiegel wird mit 20 %ig. Schwefelsäure behandelt, gewaschen, getrocknet, bis zur hellroten Glut erhitzt und gewogen.

keine merklichen Mengen Schwefelsäure ins Destillat über, was die auf Lackmus neutrale Reaktion desselben beweist. Auf diesem Wege erzielt man also eine völlig reine Lösung von Osmiumtetroxyd, und im Falle eines Überschusses von Chromtrioxyd fangen nur am Ende der Destillation sehr unbedeutende Mengen Chromsäure an überzugehen, was leicht an der Färbung der fallenden Tropfen zu bemerken ist. Verdünnte Chromgemische wirken sehr langsam und unvollständig.

2. Die Fällung des Osmiums.

Bei Zugabe von Salzsäure zum Destillat zwecks Neutralisation des Ätznatrons und Ansäuerung der Flüssigkeit ist nach Möglichkeit eine überschüssige Ausscheidung von Schwefel oder Schwefelwasserstoff (bei Fällung des Osmiumsulfids) zu vermeiden. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine saure Osmiumtetroxydlösung wird von Ausscheidung reichlicher Mengen Schwefel begleitet und führt zu Verlusten von Osmium. Außerdem fallen die Resultate der Analyse bald zu hoch, bald zu niedrig aus, je nach der Menge des bei der Fällung des Osmiumsulfids mitgerissenen Schwefels: derselbe läßt sich selbst durch mehrstündiges Glühen im Wasserstoffstrome nicht völlig entfernen. Da einerseits reines neutrales Ammoniumsulfid schwer darzustellen ist und keine exakte Fällung des Osmiumsulfids zuläßt und da andererseits der Schwefelwasserstoff die erwähnten Nachteile aufweist, so wurde statt dieser Reagenten das Natriumsulfid gewählt. Um Verluste von Osmium durch Verflüchtigung des Tetroxyds während der Arbeit zu vermeiden und dasselbe zu binden, ist es zweckmäßig, zum Destillat einige Tropfen Ätznatron zuzufügen. Die Zugabe von Ammoniak oder Ammoniumsulfid in den Rezipienten ist nicht ratsam, da sich in allen Teilen des Apparates ein nicht zu entfernender Osmiumanflug bildet; im Falle von Natriumsulfid entsteht eine kolloidale an den Wänden des Rezipienten fest anhaftende Schicht von Osmiumsulfid.

Durch die erwähnten Verhältnisse erklärt sich auch der Umstand, daß C. PAAL und C. AMBERGER in der oben zitierten Abhandlung die FREMY'sche Methode verwerfen, weil dieselbe zu niedrige und schwankende Resultate ergibt; außerdem ist hier noch zu bemerken, daß die Zugabe von Alkohol zur Kaliumosmiatlösung, wie es die Autoren bei der Prüfung des FREMY'schen Verfahrens angewandt haben, der Sache sehr schadet, indem die Fällung des Osmiums verzögert wird: es ist mir nämlich gelungen festzustellen, daß unter gewissen Bedingungen und in Gegenwart genügender Mengen Alkohol das Natriumsulfid überhaupt kein Osmiumsulfid fällt, selbst nach mehrstündigem Erhitzen und Verdampfen des Alkohols.

Endlich sei noch darauf hingewiesen, daß die Zugabe von Ammoniumchlorid bei der Fällung von großer Wichtigkeit ist, da dasselbe zur Koagulation des kolloidalen Osmiumsulfids viel beiträgt; die Gegenwart von freiem Ammoniak ist schädlich: daher ist ein schwachsaures Medium zur Fällung notwendig.

Das Zufügen von einigen Tropfen Formalin ist von außerordentlichem Nutzen, indem die Methode dadurch an Genauigkeit sehr gewinnt, denn das Formalin begünstigt einerseits die Koagulation und Fällung des Osmiumsulfids und verhindert andererseits die möglichen Oxydationsprozesse des Niederschlages, welcher aus leicht oxydierbaren Osmiumhydroxysulfiden besteht.

3. Die Genauigkeit des Verfahrens.

Um ein Urteil über den Grad der Genauigkeit der hier vorgeschlagenen Methode zu geben, seien hier einige Resultate der Analysen von drei Präparaten angeführt:

Präparate:	Osmiumgehalt in Proz.:		
1. Osmiumsulfid	1. 24,20	2. 24,27	3. 24,29
2. Metallisches Osmium	1. 98,07	2. 98,00	
3. Kaliumhexachloroosmiat	1. 39,64	2. 39,63	Berechnet 39,64

Im letzten 3. Falle stand mir ein reinstes Präparat von Kaliumhexachloroosmiat zur Verfügung, welches aus der Kollektion des verstorbenen Prof. L. TSCHUGAJEFF herstammte. Die Destillation dauerte in den beiden letzten Fällen etwa 20 Min. Die Einfachheit dieses Verfahrens gibt dem Analytiker eine große Sicherheit in der Arbeit.

4. Die Bestimmung des Osmiums in Gegenwart von Ruthenium.

Was die schwierige und noch ungelöste Frage betrifft, nämlich die vollständige und genaue Trennung des Osmiums von Ruthenium, so erweist sich auf Grund spezieller Versuche, daß das erwähnte Chromgemisch metallisches Os sehr leicht und metallisches Ru sehr schwer oxydiert. In einem Versuche wurden 0,2 g pulverförmiges Ruthenium mit Chromgemisch behandelt: nach der Oxydation waren in den Rezipienten nur 1,27 % Ru übergegangen, während weitere Zugaben von Chromgemisch keine Oxydation mehr hervorriefen, als wäre das Ru in einen passiven Zustand übergegangen.

Im Falle eines Gemisches von Osmium- und Ruthensulfid ändert sich das Bild noch mehr zu Ungunsten der Methode: der Oxydationsprozeß des Ruthensulfids ist bedeutender als derjenige des metallischen Osmiums, aber von großem Interesse und von Wichtigkeit ist der Umstand, daß das Osmiumtetroxyd sehr leicht überdestilliert, während nur ein kleiner Teil Ruthenium mit übergeht; obgleich nach jeder neuen Zugabe von Chromgemisch das im Würtzkolben befindliche Ruthensulfid oxydiert wird, so zersetzt sich das entstandene Oxydationsprodukt recht schnell und die Wände des Kolbens und des Halses (auch der Anfang des Kühlrohres, etwa 1—2 cm) werden von einer tiefschwarzen Schicht bedeckt, die wahrscheinlich aus metallischem Ruthenium oder dessen niederen Oxydationsstufen besteht, während das Natriumsulfid im Destillat keinen Niederschlag, sondern nur eine Schwärzung der Flüssigkeit hervorruft.

Aus dem Gesagten folgt, daß dieses analytische Verfahren zur Trennung des Os von Ru nicht anwendbar ist.

5. Das Verhalten des Chromgemisches zu Osmiumiridium.

Eine Reihe von Versuchen betreffs der Oxydation einer äußerst schwer oxydierbaren Substanz, nämlich des Osmiumiridiums, haben gezeigt, daß das Chromgemisch, trotz aller Abänderungen der Verhältnisse zwischen dessen Bestandteilen, keine vollständige Oxydation des Osmiums in derselben hervorruft: zwei Abarten des Osmiumiridiums von verschiedener Herkunft ergaben nur gegen 4 % des in denselben enthaltenen Osmiums (etwa 13 % Gehalt).

6. Goochtiiegel.

Der mit Asbest beschickte Goochtiiegel wird mit 20 %ig. Schwefelsäure behandelt, gut gewaschen und geglüht; derselbe verliert anfangs nach jeder Bestimmung an Gewicht etwa 0,0005 g; aber bald, etwa nach 5—8 Bestimmungen, wird das Gewicht der Beschickung konstant und bleibt es auch weiterhin, was mehrfach geprüft worden ist. Am besten erwiesen sich zu diesem Zwecke die glasierten Goochtiiegel der Berliner Porzellanfabrik, deren Exemplar schon gegen 70 Erhitzungen ausgehalten hat.

Die Untersuchung wird weiter geführt und auf Ruthenium und auf Oxydationsmittel wie Wasserstoffperoxyd, Benzoylperoxyd und Sauerstoffverbindungen der Haloide erstreckt.

St. Petersburg-Leningrad, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Universität und Platininstitut der Akademie der Wissenschaften, 7. Dezember 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Dezember 1927.

Die Änderungen der Struktur und des elektrischen Widerstandes bei der Kaltbearbeitung von Metallen.

Von G. TAMMANN und M. STRAUMANIS.

Mit 11 Figuren im Text.

Bei der Kaltbearbeitung ändern sich die physikalischen Eigenschaften und die Struktur eines Metallstückes. Aus einem Konglomerat regellos orientierter Kristallite wird beim Walzen oder Drahtziehen ein Konglomerat bestimmt orientierte Fasern, entstanden durch Gleitung von Kristallitenteilen auf bestimmten Gleitebenen in einer bestimmten Gleitrichtung.

Diese Umorientierung der Struktur ist der Hauptgrund der Änderung der elastischen Eigenschaften bei der Kaltbearbeitung.

Für die Änderung anderer Eigenschaften kann aber nach unseren neuesten Erfahrungen über die Änderung der Kristallitenorientierung in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur bei der Rekristallisation der Grund dieser Änderungen nicht nur in einer Änderung der Struktur gesucht werden.

Bei der Änderung der Eigenschaften durch die Kaltbearbeitung der Metalle, sind folgende Vorgänge zu berücksichtigen:

1. die Änderung der Orientierung der Kristallitenkonglomerate, bei der Rekristallisation des kaltbearbeiteten Stückes;

2. die Umlagerung der Zwischensubstanz zwischen den Kristalliten bei der Rekristallisation;

3. eine Veränderung in den Atomen, hervorgerufen durch die Reibung beim Gleiten;

4. durch Entstehen von Eigenspannungen im Werkstück bei der Kaltbearbeitung (in den äußeren Teilen desselben Zug-, in den inneren Druckspannungen);

5. enthält das Werkstück Mischkristalle, so können bei der Rekristallisation noch Änderungen in der Zusammensetzung der Mischkristalle sich vollziehen, welche ebenfalls die physikalischen Eigenschaften stark beeinflussen können.

Es entsteht nun die Frage, auf welche Vorgänge der eigentümliche Verlauf der Abnahme des Widerstandes von Drähten, z. B.

Kupferdrähten nach dem Erhitzen auf etwa 400° und die Zunahme des Widerstandes beim Erhitzen auf höhere Temperaturen zurückzuführen ist. Zur Beantwortung dieser Frage war es notwendig, die Änderung der Kristallitenorientierung beim Ziehen eines Kupferdrahtes und bei seiner Rekristallisation genau zu verfolgen, und an demselben Material auch die Änderungen der Widerstände zu bestimmen.

Die Änderung der Kristallitenorientierung beim Ziehen eines Kupferdrahtes.

Aus einem Regulus von umgeschmolzenem Elektrolytkupfer wurde ein Draht von 2,7 mm Durchmesser kalt gezogen. Dieser Draht wurde dann zwei Stunden auf 800° erhitzt und darauf die Kristallitenorientierung in ihm bestimmt.

Es wurden gefunden:

9 % (001), 42 % (111) und 49 % (011) auf dem Querschnitt.

Die regellose¹⁾ Orientierung fordert:

26 % (001), 22 % (111) und 52 % (011).

Dieser weiche Draht wurde im Zieheisen auf die in der Tabelle 1 angegebenen Durchmesser in je einem Zuge kalt gezogen. Nach jedem Zuge wurde von einem Teil des Drahts ein Längsschliff hergestellt, der mit 10 % Ammoniumpersulfatlösung geätzt wurde. Nach der Ätzung wurde dann die Kristallitenorientierung nach der Methode des maximalen Schimmers bestimmt.²⁾

Tabelle 1.

Zahl der Kristallite auf dem Längsschnitt des Drahtes nach verschiedenen Ziehgraden.

Durchmesser des Drahtes in mm	Ziehgrad in Proz.	(001) in Proz.	(111) in Proz.	(011) in Proz.
2,7	0	9	42	49
2,55	5,5	3	27	70
2,45	9,3	—	24	76
2,3	14,8	2	12	86
2,22	18,0	—	8	92
2,12	21,5	—	2	98
2,02	25,2	—	2	98
1,85	31,1	—	—	100
1,5	44,4	—	—	100
1,18	56,3	—	—	100
0,83	69,3	—	—	100

¹⁾ G. TAMMANN und H. H. MEYER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **160** (1927), 354.

²⁾ G. TAMMANN und A. MÜLLER, *Z. f. Metallkunde* **18** (1926), 69.

Bei einem Ziehgrad von 5,5 % (Fig. 1) befinden sich auf der Schliffebene noch viele größere Kristallite, die gewöhnlich in Reihen parallel der Drahtachse angeordnet sind, umgeben von feineren Körnern, deren Orientierung direkt nicht zu bestimmen ist. Dagegen kann die Orientierung der größeren Kristallite mit Sicherheit bestimmt werden. Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, daß schon bei einem Ziehgrad von 5,5 % die Zahl der Rhombendodekaederebenen von 49 auf 70 % auf Kosten der anderen Ebenen zugenommen hat. Bei einem großen Teil der Kristallite bis zu einem Ziehgrad von 30 %, kann die Orientierung der größeren stark in die Länge gezogenen Kristallite noch bestimmt werden. Die Zahl der mit ihren Dodekaederebenen auf der Schlifffläche liegenden Kristallite nimmt mit dem Ziehgrad zu, bis alle größeren diese Orientierung angenommen haben.

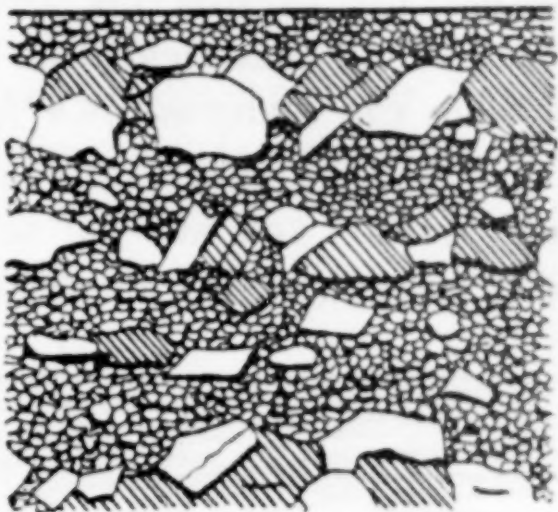


Fig. 1. Ziehgrad 5,5 %.

Man ersieht also deutlich, daß beim Drahtziehen eine starke Drehung unter einer Verlängerung der Kristallite stattgefunden hat. In diesem Zustande wird die geätzte Oberfläche des Schliffes durch Fig. 2 wiedergegeben. Außerdem tritt noch eine zweite Drehung ein, welche die Ebenen des Rhombendodekaeders und die ihr benachbarten in der Weise dreht, daß die kurze Diagonale der Dodekaederebenen parallel zur Drahtachse zu liegen kommt. Diese Drehung ist aus Tabelle 2 ersichtlich, in der für verschiedene Walzgrade der Teil der Dodekaederflächen angegeben ist, deren kurze Diagonale bis auf $\pm 10^\circ$ in die Richtung der Drahtachse fällt.

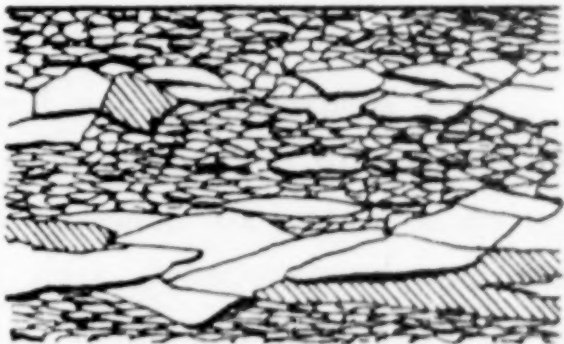


Fig. 2. Ziehgrad 31,1 %.

Tabelle 2.

Ziehgrad in %	Zahl der (011) Flächen	Kurze Diagonale parallel der Drahtachse
0	49	12 %
5,5	70	22
9,3	76	26
14,8	86	30
21,5	98	43
25,2	98	77
31,1	100	78

Bei weiterem Ziehen werden die größeren Kristallite immer länger und dünner, so daß sie bei 50 % Ziehgrad von der Grundmasse, die parallel der Drahtachse gestreift ist, nicht besonders deutlich zu unterscheiden sind. Fig. 3 gibt die Struktur eines Drahts von Ziehgrad 44,4 % an.

Fast die ganze Oberfläche des Drahts leuchtet beim Drehen um je 180° auf, nur die schraffierten Stellen leuchten erst 10 bis 15° später auf, als der Hauptteil der Oberfläche. Fig. 4 gibt die

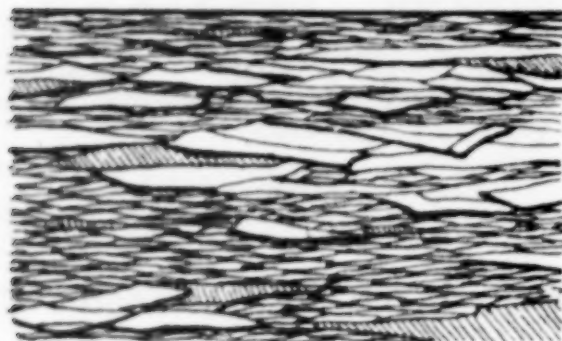


Fig. 3. Ziehgrad 44,4 %.

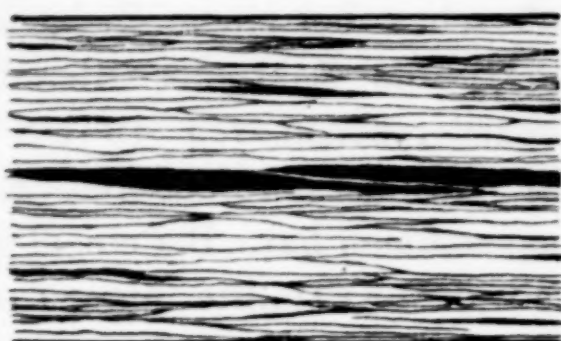


Fig. 4. Ziehgrad 69,3 %.

Struktur eines Drahts vom Ziehgrade 70 % an. Die Kristallite sind hier zu langgestreckten Faserbündeln ziemlich gleichmäßiger Dicke ausgezogen. Die Ätzfläche zeigt wieder Reflexionen beim Drehen um je 180° . Die breiten dunkelen Bänder leuchten überhaupt nicht, oder nur sehr schwach auf.

Die Bestimmung der Kristallitenorientierung im harten Draht ist zweideutig. Verfolgt man die Entstehung der Faserstruktur des harten Drahts, so bemerkt man, daß die größeren Kristallite mit den Dodekaederebenen sich so drehen, daß ihre kurze Diagonale in die Ziehrichtung fällt. Daraus würde folgen, daß im harten Draht die Fasern parallel zur Würfelebene verlaufen und auf dem Längsschnitt die Fasern mit Ebenen der Würfel- und Dodekaederzone liegen. Nun ergab aber die Ätzung einer Kupfereinkristallkugel mit Ammoniumpersulfatlösung, daß Ätزرillen abnormerweise auch auf größten Kreisen entstehen, welche vom Dodekaeder- zum Dodekaederpol über den Pol des Ikositetraeders laufen, und daß Ätزرillen, die um je 180° aufleuchten, senkrecht zu diesen Kreisen stehen. Da die Fasern und Ätزرillen parallel der Drahtachse verlaufen, so könnte aus dieser Beobachtung auch geschlossen werden, daß die Fasern in der Richtung der Körperdiagonale des Würfels verlaufen, also auch parallel der Zonenachse jener größten Kreise, auf denen beim Ätzen Rillen senkrecht zu ihnen stehen. Die

röntgenometrischen Untersuchungen ergaben¹⁾, daß der größere Teil der Fasern nach der Raumdiagonale, der kleinere nach der Würfelkante gerichtet ist. Dieser Befund steht mit dem nach dem Ätzverfahren nicht im Widerspruch.

Dem entsprechend hätte man sich die Struktur der Fasern eines harten Drahtes so zu denken, wie sie in Fig. 5 wiedergegeben ist.

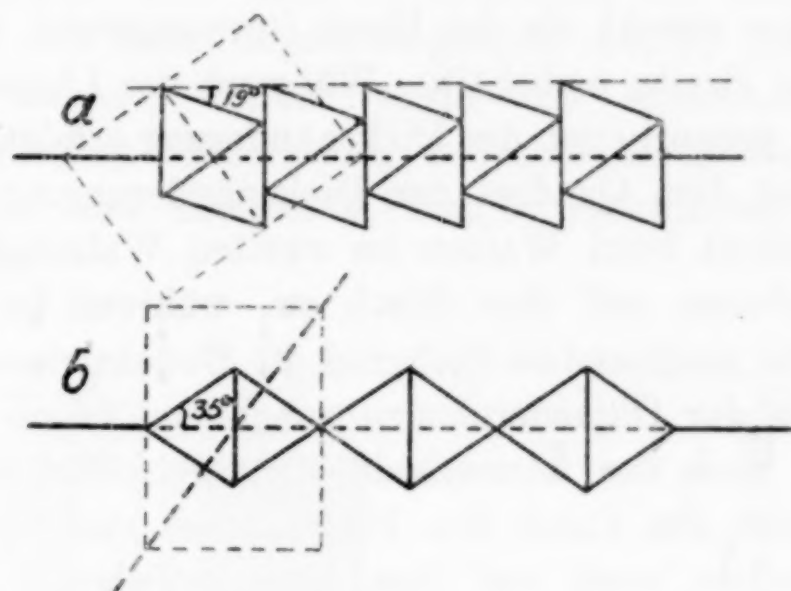


Fig. 5.

Möglicher Aufbau der Fasern im harten Cu-Draht.

Man findet dort den Aufbau einer Faser für den Fall, daß die Körperdiagonale des Würfels parallel der Drahtachse verläuft (a) und für den Fall, daß die Würfelkante parallel der Drahtachse liegt (b). Gezeichnet sind kleine Oktaeder, da doch die Gleitung der Kristallite auf den Oktaederflächen erfolgt. Der Querschnitt des Drahts wäre im ersten Fall mit der Netzebene einer Oktaederebene, im zweiten mit der einer Würfelebene zu vergleichen.

Die Neigung der Gleitrichtung (der Höhe der oktaedrischen Gleitebene) gegen die Achse beträgt im ersten Fall $19^{\circ}28'$, im zweiten dagegen $35^{\circ}16'$. Da der Winkel der Gleitebene mit der Ziehrichtung im zweiten Fall größer ist, als im ersten, so ist damit das seltenere Vorkommen des Falles 2 in Vergleich zum Fall 1 begründet.

Hiermit wäre die Möglichkeit einer Ableitung der beschriebenen Drahtstruktur aus den Bedingungen der Gleitung und den beim Ziehen wirkenden Kräfte gegeben.

¹⁾ M. ETTISCH, M. POLANYI und K. WEISSENBERG, *Z. f. Physik* 7 (1921), 181; 9 (1921), 332; *Z. phys. Chemie* 99 (1921), 332. — G. SACHS und E. SCHIEBOLD, *Z. f. Metallk.* 17 (1925), 400. E. SCHMID und G. WASSERMANN, *Z. f. Physik* 42 (1927), 779.

Vergleicht man die Änderung der Kristallitenorientierung beim Walzen¹⁾ und beim Drahtziehen, so sieht man, daß bei einem Walzgrad von 94 % auf dem Blech nur Dodekaederebenen liegen, während diese Orientierung auf dem Längsschnitt des Drahtes schon bei einem Ziehgrad von 25—31 % erreicht ist. Der Unterschied wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß bei gleicher Änderung der Dicke des Drahtes und der des Walzbleches der Draht sich viel stärker streckt als das Blech (vorausgesetzt, daß das Blech immer dieselbe Breite beibehält). Während der Längenzuwachs des Blechstreifens proportional der Dickenänderung erfolgt, wächst jener beim Draht mit dem Quadrat der Dickenänderung.

Ferner nimmt beim Walzen im zweiten Walzstadium die Zahl der Oktaederebenen auf dem Blech zu, während im Längsschnitt des Drahtes mit wachsendem Ziehgrad die Dodekaederebenen scheinbar auf Kosten der Oktaederebenen zunehmen. Eine Entscheidung hierüber kann nach der Ätzmethode nicht getroffen werden, da auf dem Zonenkreise, der durch den Dodekaeder- und Ikositetraederpol geht, die Ätزرillen auch auf dem Ikositetraederpol senkrecht zu diesem Zonenkreise verlaufen und Rillen sind, welche um je 180° reflektieren.

Schließlich besteht noch ein Unterschied in der Art der Reflexionen auf dem Walzblech und auf dem Längsschliff eines Drahtes.

Ein hartes Blech von hohem Walzgrade reflektiert das Licht nach dem Ätzen beim Drehen, wenn es senkrecht auf die Ätزرillen fällt, welche mit der Walzrichtung einen Winkel von 35—40° bilden, und zwar erfolgt die Reflexion nach beiden Seiten der Walzrichtung, denn das Blech besteht aus ziemlich breiten Fasern, über welche die den Glanz hervorrufenden Ätزرillen laufen, die sich mit denen der benachbarten Fasern unter einem Winkel von 70—80° schneiden. Die Reflexe von den Fasergrenzen, die parallel zur Walzrichtung verlaufen, leuchten nur schwach auf, wenn das Licht senkrecht zur Walzrichtung einfällt. Beim Draht dagegen treten diese sehr viel stärker hervor, weil die Fasern sehr schmal sind und daher die Faserdichte eine sehr viel größere ist. Die Reflexionen nach beiden Seiten der Ziehrichtung sind daher nicht zu bemerken. Die Ähnlichkeit in der Struktur zwischen einem Walzblech von hohem Walzgrad und der eines Drahtes tritt aber hervor, wenn man die geätzten Flächen mit einem elektrolytischen Kupferniederschlag bedeckt.

¹⁾ G. TAMMANN und H. MEYER, *Z. f. Metallk.* 19 (1927), 82.

Es ist bekannt, daß sich die Struktur eines geätzten Kupferblechs im Niederschlag fortsetzt, der elektrolytisch auf dem Blech erzeugt wird.¹⁾ Die Elektrolyse wurde in 20% angesäuerter Kupfersulfatlösung 24 Stunden lang ausgeführt, die Stromdichte betrug 2 Milliampere pro cm^2 . Es hatten sich dann die langgestreckten Fasern mit einem rillenförmigen Niederschlag bedeckt, wobei die Rillen jeder Faser oder eines Faserbündels (auf dem Längsschnitt des Drahtes), mit ihrer Begrenzungslinie, welche fast parallel der Ziehrichtung verläuft, Winkel von $50-55^\circ$ einschließen. Das mit dem elektrolytischen Niederschlag bedeckte harte Walzblech *a* und der Längsschliff des Drahtes *b*, Fig. 6, reflektieren das Licht in gleicher Weise.

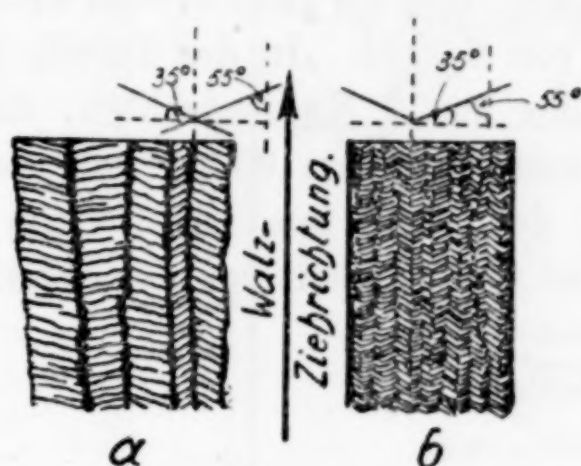


Fig. 6.

Elektrolytischer Niederschlag auf einem Walzblech (*a*) und dem Längsschnitt eines Drahtes (*b*).

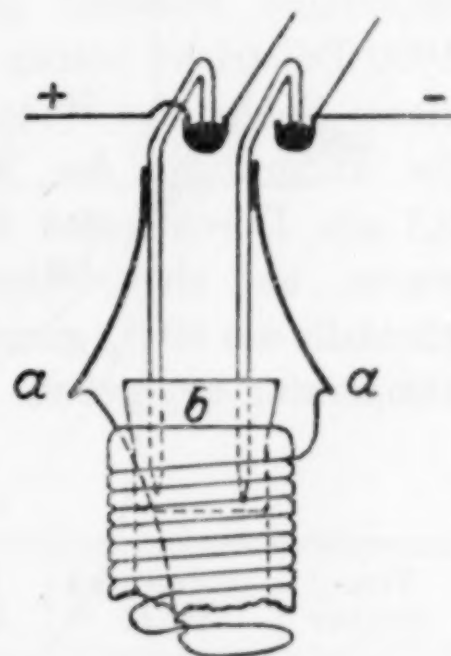


Fig. 7.

Die Änderung des elektrischen Widerstandes nach dem Erhitzen von Kupfer- und Silberdrähten.

Die kaltgezogenen Drähte von Kupfer und Silber hatten eine Länge von 2 Metern, einen Durchmesser von etwa 0,2 mm und einen Widerstand von ungefähr 1 Ohm. Der Draht wurde nacheinander auf verschiedene Temperaturen, je 30 Minuten lang, bis 800° erhitzt; nach jeder Erhitzung wurde eine Widerstandsmessung bei 25° ausgeführt. Zur Ausführung dieser Bestimmungen wurde der Draht auf eine geriefte Tonröhre gewickelt und seine Enden an dicke Kupferdrähte gelötet, mittels denen die Verbindung mit der Meßeinrichtung hergestellt werden konnte, wie das Fig. 7 zeigt.

Vor jeder Erhitzung wurden die Drahtenden *a* von den dicken Kupferdrähten abgelötet und den Kork *b* aus der Röhre heraus-

¹⁾ BLUM und RAWDON, *Trans. of Amer. Electroch. Soc.* **44** (1923), 390.

gezogen. Nach dem Erhitzen wurde der Kork *b* wieder ins Rohr gebracht und die Drähte wieder angelötet. Zum Erhitzen wurde die Drahtspule in den auf die nötige Temperatur gebrachten Ofen, durch den ein Wasserstoffstrom strich, geschoben. Nach 30 Minuten langer Erhitzung wurde sie in den kalten Teil des Ofens gezogen, wo sie im Wasserstoffstrom abkühlte.

Die Messung des Widerstandes erfolgte in einem Luftbade bei 25°. Bei bekannter Stromstärke, meistens nahe an 3 Milliampere, wurde mit einem Spiegelgalvanometer, das auf Spannung geeicht war, der Spannungsabfall an den beiden Drahtenden bestimmt. Die Stromstärke wurde nun so reguliert und während der ganzen Versuchsreihe konstant gehalten, daß dieser Spannungsabfall etwa 1000 Teilstriche betrug. Ein Fehler von 0,5 Skalenteilen entspricht einem Fehler des Widerstandes von 0,0005. In der Tabelle 3 sind die Änderungen des Widerstandes von 2 Kupferdrähten, die von 2,7 mm Durchmesser auf 0,22 mm, also um 90%, kalt gezogen waren, und eines Silberdrahtes, der von 2 mm auf 0,2 mm, also ebenfalls um 90%, gezogen war, in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur angegeben.

Tabelle 3.

Kupferdrähte.

Temperatur	Widerstand in Ω	Prozent. Änderung	Temperatur	Widerstand in Ω	Prozent. Änderung
25°	0,9249	—	25°	0,9258	—
100	0,9244	0,056	250	0,9067	2,06
150	0,9232	0,19	300	0,9005	2,71
200	0,9202	0,51	400	0,8989	2,91
250	0,9086	1,76	500	0,9001	2,76
300	0,9031	2,37	600	0,9055	2,18
350	0,9012	2,58	700	0,9078	1,93
400	0,9012	2,58	800	0,9219	0,42
500	0,9014	2,54			
600	0,9086	1,76			

Silberdraht.

Temperatur	Widerstand in Ω	Prozent. Änderung
25°	1,095	—
250	1,018	—7,03
300	1,015	—7,30
350	1,015	—7,30
400	1,016	—7,21
500	1,023	—6,49
600	1,030	—5,96
700	1,041	—4,89
820	1,049	+4,9

In Fig. 8 ist die prozentische Abnahme des Widerstandes der Kupfer- und Silberdrähte in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur wiedergegeben. Die gestrichelten Kurven beziehen sich auf die Resultate von CREDNER¹⁾, der Kupferdrähte mit einem Ziehgrad von 40% und Silberdrähte von 42%, je 3 Minuten lang auf verschiedene Temperaturen erhitzte. Beim Erhitzen zwischen 200

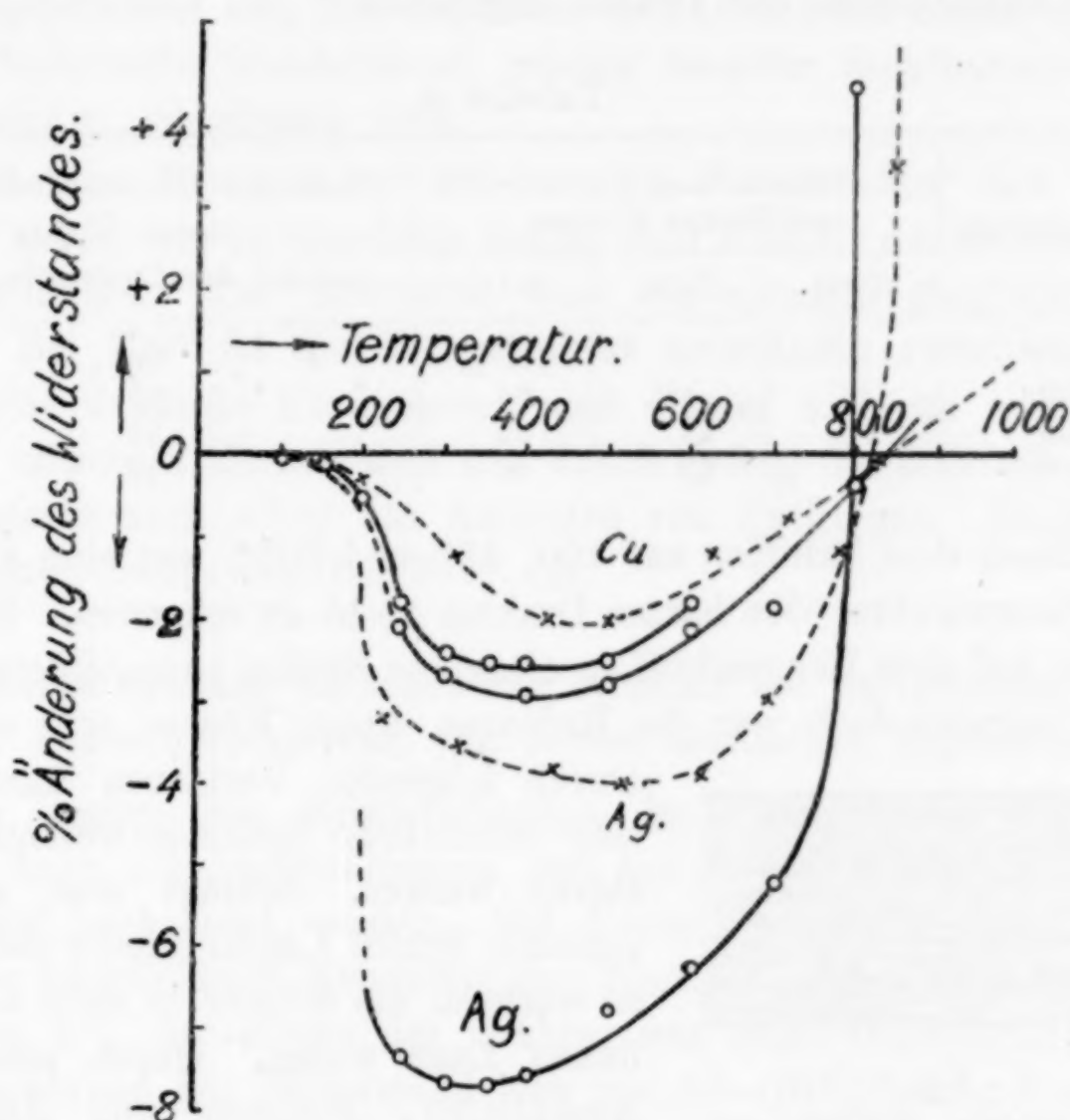


Fig. 8.

Änderung des Widerstandes beim Erhitzen von Kupfer- und Silberdrähten.

und 250° ist die Abnahme des Widerstandes am größten; das Minimum liegt beim Kupfer zwischen 350 und 450°.

Die Änderung

der Kristallitenorientierung beim Erhitzen von Drähten.

Um festzustellen, wie die Änderung der Leitfähigkeit mit der Änderung der Struktur des Drahtes verbunden ist, wurde ein Kupferdraht aus demselben Material von fast demselben Ziehgrad, 77%, (von 3 mm auf 0,68 mm gezogen) in Stücke geschnitten; diese

¹⁾ Z. phys. Chem. 82 (1913), 476.

wurden dann auf verschiedene Temperaturen je 30 Minuten lang erhitzt und zuletzt die Änderung der Struktur bestimmt. Es wurden Längsschliffe hergestellt, indem die Drahtstücke auf ein rechtwinkeliges Metallstück gespannt und an dessen Seiten festgeklemmt wurden. Geätzt wurde in 10% Ammonpersulfatlösung.

In der Tabelle 4 sind die Resultate der Kristallitenzählung auf den Längsschliffen der Drähte angegeben.

Tabelle 4.

Temperatur	Orientierung der neugebildeten Körner			Zahl der Dodekaederflächen, deren Glanz parallel der Drahtachse steht
	(001)	(111)	(011)	
250°	—	—	100%	80%
350	—	4%	94	60
400	2%	26	72	52
500	9	25	66	42

Nach dem Erhitzen auf 100, 150 und 200°, war eine Änderung der Faserstruktur des harten Drahtes nicht zu erkennen. Bei 250° waren auf dem Längsschliff an einzelnen Stellen neugebildete Körner zu erkennen, doch war die Reflexion dieser Körner sehr schwach.

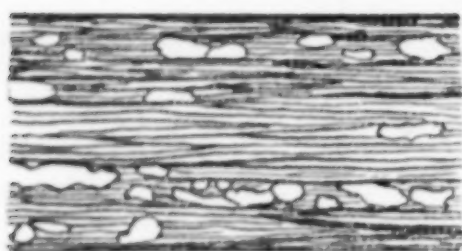


Fig. 9.

Neugebildete Körner auf dem Längsschliff eines Kupferdrahtes.

Durch folgendes Verfahren kann diese sehr undeutliche Reflexion wesentlich verstärkt werden. Schlägt man auf den geätzten Schliff Kupfer nieder (Seite 371), so wachsen die Körner in ihrer ursprünglichen Lage weiter. Durch vorsichtiges Anschleifen, Polieren und Ätzen des Niederschlags, tritt dann die Reflexion der einzelnen Körner viel deutlicher hervor.

Fig. 9 gibt diese Körner in der gefaserten Grundmasse wieder.

Es hat den Anschein, als ob die einzelnen Fasern bei der höheren Temperatur stellenweise zu einem größeren Kristallit zusammengefloßen wären. Die neugebildeten Körner des auf 250° erhitzten Drahts zeigten nur Dodekaederebenen, wobei 80% der Kristallite die maximale Reflexion beim Drehen um je 180° zeigten, wenn das Licht senkrecht zur Drahtachse einfiel. Da dieser Befund für alle Schnitte parallel der Drahtachse gilt, so verläuft die Drahtachse parallel der Achse des Ätzzonenkreises, auf dem die Ätzrillen senkrecht stehen. Die Kristallitenorientierung hat sich somit beim Erhitzen bis 250° noch nicht wesentlich geändert; nur

20% von ihnen sind bei der Entstehung des neuen Kornes aus jenem Zonenkreise herausgedreht. Nach dem Erhitzen auf 350° haben etwa 38% der Kristallite ihre ursprüngliche Lage geändert; bei 400° — etwa 48, bei 500° — ungefähr 58%, wie das aus der Tabelle 4 zu ersehen ist. Die Faserstruktur ist bei 350° noch deutlich zu erkennen, obwohl die Zahl der neugebildeten Körner stark zugenommen hat, ihre Reflexion ist ausreichend stark, so daß die elektrolytische Abscheidung, zwecks besserer Sichtbarmachung der Kristallite, überflüssig wird.

Nach dem Erhitzen auf 400° ist die Faserstruktur fast nicht mehr zu sehen, nur an einzelnen Stellen sind schmale dunkle Streifen zurückgeblieben. Die Kristallite sind von ziemlich gleichmäßiger Größe. Bei 500° ist die Faserstruktur vollständig verschwunden, jedoch sind deutliche Korngrenzen noch immer nicht zu erkennen, und die einzelnen Körner sind nur durch Reflexe zu unterscheiden. Man bemerkt auch schon das Auftreten von Zwillingen. Deutliche Korngrenzen treten erst bei 600° auf.

Der Zusammenhang zwischen der Struktur des hartgezogenen Drahtes, seinem Widerstand und seinen elastischen Eigenschaften.

Der Beginn der Rekristallisation in hartgezogenen Kupferdrähten kann also mikroskopisch erst bei Erhitzung derselben auf 200—250° beobachtet werden. Bei dieser Temperatur haben erst 20% der neugebildeten Kristallite ihre Lage im Draht geändert, also erst etwa 2% der Masse des Drahtes hat seine Orientierung geändert, während der Widerstand sich um 68—70% seiner Gesamtänderung verringert hat. Bei 400° haben etwa 50% aller Kristallite ihre Lage geändert, während der Widerstand schon seinen minimalen Wert angenommen hat.

Hieraus darf man wohl schließen, daß die Änderung der Kristallitenorientierung nur einen sekundären Einfluß auf die Widerstandsänderung bei der Kaltbearbeitung hat. Eine erhebliche Wirkung der Eigenspannungen auf den Widerstand des Drahtes ist nicht anzunehmen, weil in den äußeren Schichten des Drahtes Zug-, in den inneren Druckspannungen herrschen und deshalb der Einfluß auf den elektrischen Widerstand sich ziemlich kompensieren müßte.

Da eine Umlagerung der Zwischensubstanz bei 400° noch nicht stattgefunden hat, so kann auch dieser Faktor nicht von Einfluß auf die Widerstandsabnahme sein. Es bleibt also als Hauptgrund

der Widerstandsänderung nur die Annahme einer Veränderung im Metallatom übrig.

Schon REUSCH¹⁾ beobachtete, daß bei der Gleitung des Steinsalzes auf der Dodekaederebene eine geringe Doppelbrechung auftritt, welche eben darauf hinweist, daß eine Änderung im Atom stattgefunden hat.

Die Zugfestigkeit und die Dehnung sind nach den Angaben von WIDMANN²⁾ in Abhängigkeit von der Temperatur der vorhergehenden Erhitzung der Kupferwalzbleche in Fig. 10 wiedergegeben.

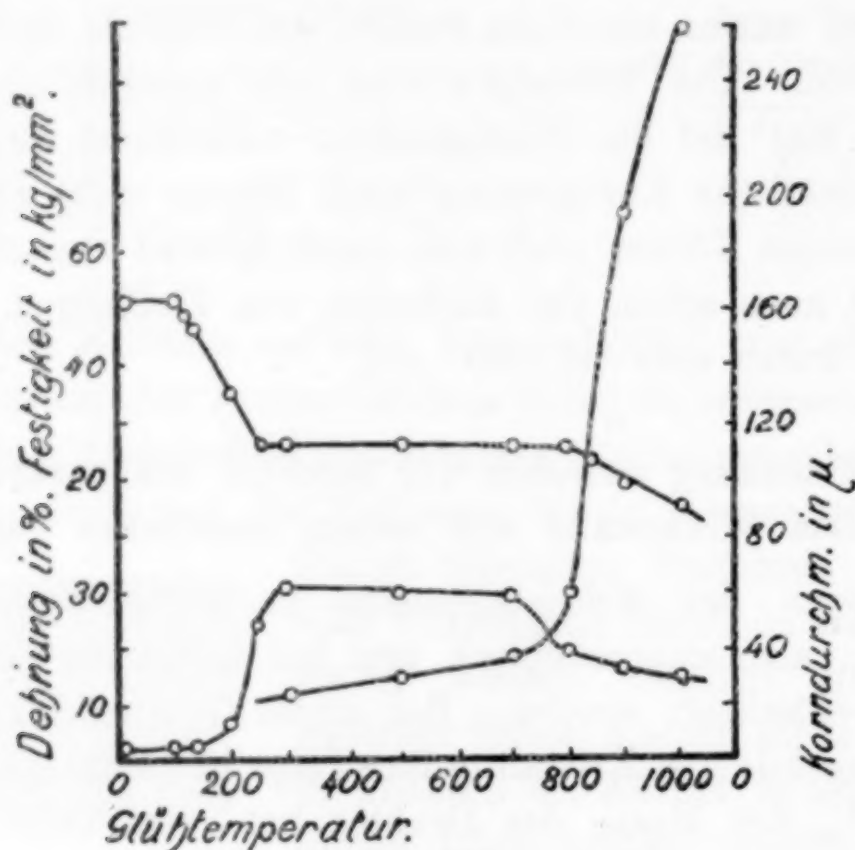


Fig. 10.

Zugfestigkeit, Dehnung und Korngröße in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur.

Die Dehnung nimmt nach dem Erhitzen in einem sehr geringem Intervall von 200—250° auf den Wert des weichen Bleches zu. Die Zugfestigkeit sinkt etwas langsamer ab. Beide haben bei 250° fast die Werte des weichen Bleches angenommen. Der Widerstand nimmt dagegen von 250—400° noch um 30% ab. Die elastischen Eigenschaften ändern sich viel sprunghafter bei der Rekristallisation, als der elektrische Widerstand. Bei 200—250° tritt die Aufteilung der Fasern des harten Bleches in zahllose kleine

¹⁾ Pogg. Ann. 132 (1867), 441.

²⁾ Z. phys. Chem. 45 (1927), 200.

Körner ein, und diesem Vorgange entspricht auch der Übergang des Blechs aus dem elastisch harten in den elastisch weichen Zustand.

Die Widerstandszunahme eines Kupferdrahtes beim Erhitzen auf Temperaturen über 600°.

Nach dem Erhitzen auf Temperaturen zwischen 350—500° ändert sich der Widerstand des Kupferdrahtes nur wenig; erhitzt man ihn auf noch höhere Temperaturen, so fängt der Widerstand an zu wachsen und wächst auch noch nach dem Erhitzen über 800° hinaus. Wie erwähnt, treten deutliche Korngrenzen erst nach dem Erhitzen auf 600° ein, die sich beim Erhitzen auf höhere Temperaturen noch verdicken. Beim Walzen und Ziehen erhält die Zwischensubstanz zwischen den Kristalliten ebenfalls ein Aussehen, das der Walzstruktur ähnlich ist. Diese Struktur der Zwischensubstanz tritt deutlich nach der Auflösung des Metalls in einem geeigneten Lösungsmittel hervor. Nach dem Erhitzen des Kupferblechs über 600° ändert sich die Struktur der Zwischensubstanz ähnlich wie die des Metalles, indem ein Teil derselben sich an die Grenzen der Kristallite zieht. Diese Umlagerung der Zwischensubstanz verschlechtert den metallischen Kontakt zwischen den einzelnen Körnern und erhöht dadurch den Widerstand. Bei Temperaturen über 800° wächst das Korn stark (vgl. Fig. 10), wobei die Schichten der Zwischensubstanz sich verdicken und wodurch eine weitere Steigerung des Widerstandes veranlaßt wird. Bei etwa 800° sind die Kupferkristallite schon so weich, daß die Oberflächenspannung an den Korngrenzen zu wirken beginnt; dadurch runden sich die Kanten und Ecken der Kristallite etwas ab und die zum Teil schon flüssige Zwischensubstanz zieht sich nach den engsten Spalten hin. Hierdurch entstehen Lücken, welche den Widerstand erhöhen. Auf der Oberfläche des Drahtes bilden sich zugleich feine Furchen aus, von denen sich häufig drei in einem vertiefteren Punkt treffen (vgl. Fig. 8 CREDNER, l. c.), ähnlich wie bei einem Schaum im stabilen Gleichgewicht, wo sich immer 3 Schaumkanten in einem Punkte schneiden.

Aluminium.

Der elektrische Widerstand eines kaltgezogenen Aluminiumdrahtes ändert sich nach je einstündigem Erhitzen in ganz analoger Weise, wie beim Kupfer, Silber oder Gold.¹⁾ In der Fig. 11 sind

¹⁾ G. MASING und G. HOHORST, *Wissensch. Veröff. aus d. Siemens-Konzern*, IV, Heft 1 (1925), 91.

für diese bei 20° gemessenen Widerstände für einen Aluminiumdraht mit 99,5% Al und hohem Ziehgrade, seine prozentischen Änderungen in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur, nach den Messungen von G. MASING und G. HOHORST, wiedergegeben.

Die Deutung dieser Abhängigkeit ist aber eine ganz andere, als beim Cu, Ag und Au. Denn G. MASING konnte zeigen, daß ein Al-Draht, der seinen minimalen Widerstand bei 350° angenommen hatte, beim Ziehen im kalten Zustande seinen spezifischen Widerstand nicht mehr ändert. Der Al-Draht, in dem die Zwischensubstanz die Kristallite nicht umhüllt, sondern in Streifen parallel

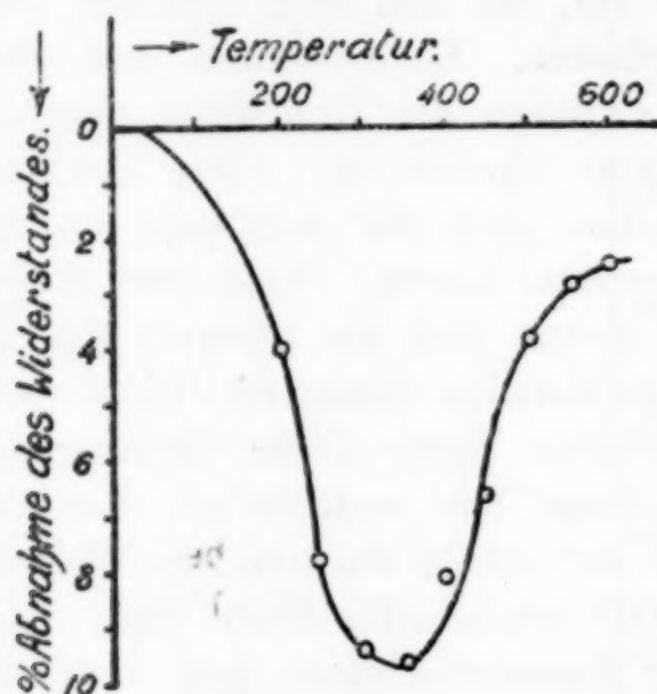


Fig. 11.

Änderung des Widerstandes beim Erhitzen eines Aluminiumdrahtes.

den Fasern gelagert ist, und aus dessen Fasern sich die ursprünglichen Beimengungen (Si) bis zu ihrer Sättigung bei 350° ausgeschieden haben, zeigt also die Zunahme des Widerstandes nicht. Demnach sollte sich der Widerstand des reinen Aluminiums beim Ziehen nicht ändern, was auch von L. GUILLET¹⁾ gefunden wurde.

Das ganz reine Aluminium ohne Zwischensubstanz würde also nach G. MASING eine Sonderstellung unter den Metallen einnehmen, in dem wohl seine elastischen, von der Kristallitenorientierung abhängigen Eigenschaften sich ändern, nicht aber sein elektrischer Widerstand, der bei anderen Metallen durch die Reibung auf den Gleitebenen vergrößert wird.

Dieser Eigentümlichkeit des Aluminiums entspricht eine andere bei seiner Gleitung auf den Gleitebenen. Während beim Kupfer

¹⁾ *Rev. d. Metallurgie* 21 (1924), 12.

bei einem Walzgrade von 30% fast die Hälfte (0,43) aller auf der Walzebene liegenden Oktaederebenen mit ihren Höhen in die Walzrichtung eingestellt sind, sind beim Aluminium nur 0,06 der Oktaederebenen in dieser Weise gerichtet, und bei einem Walzgrade von 90% erst 0,34. Hieraus folgt, daß die Teile der Aluminiumkristalle, die auf ihren Gleitebenen gegeneinander verschoben werden, sich beim Gleiten viel weniger in die Gleitrichtung drehen als beim Kupfer, daß also beim Aluminium die Gleitrichtung nicht so bestimmt eingehalten wird wie beim Kupfer. Dieser Besonderheit des Aluminiums kann eine geringere Änderung im Al-Atom als im Cu-Atom entsprechen, die sich in der Wirkung auf den Widerstand äußert, indem beim Gleiten der Aluminiumkristallite der Widerstand wenig, bei dem der Kupferkristallit aber stark zunimmt.

Wolfram.

Beim Wolfram ist die Änderung des elektrischen Widerstandes beim Kaltziehen größer als bei anderen Metallen. GEISS und LIEMPT¹⁾ beobachteten Vergrößerungen des spezifischen Widerstandes auf das 1,6 fache und eine Abnahme des Temperaturkoeffizienten zwischen 0 und 100° auf das 0,6 fache. Auch sie sind der Ansicht, daß die Zunahme des Widerstandes bei einem regulär kristallisierenden Metall auf Umorientierung der Kristallite beim Ziehen nicht zurückzuführen ist, da bei solchen Metallen der Widerstand von der Richtung nur wenig abhängt. Es muß sich auch hier wieder um eine Veränderung in den Atomen beim Gleiten auf den Gleitebenen handeln.

Zusammenfassung.

Es konnte gezeigt werden, daß beim Kupfer die Widerstandsabnahme bei der Rekristallisation eines Drahtes sich nicht parallel der Struktur desselben ändert, denn während bei 250° 70% der gesamten Widerstandsänderung, durch die Kaltbearbeitung hervorgerufen, aufgehoben wird, haben nur etwa 2% der Masse des Drahtes ihre Orientierung geändert.

Die Änderung der elastischen Eigenschaften beim Weichwerden hängt viel enger mit der Bildung des neuen Kornes zusammen, als die des Widerstandes. Denn in einem Draht oder Walzblech, das auf 250° erhitzt worden ist, kehren bei der Aufteilung der Fasern in Körner die elastischen Eigenschaften des weichen Zustandes zurück.

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 133 (1924), 107; 143 (1925), 259; *Z. Metallk.* 17 (1925), 194; 18 (1926), 216.

Obwohl die Abnahme des Widerstandes beim Erhitzen harter Aluminiumdrähte sehr ähnlich verläuft, wie die beim Kupfer, so sind die Ursachen dieses Vorganges doch ganz andere als beim Kupfer. Beim Aluminium mit Beimengungen scheiden sich diese beim Erhitzen aus, wodurch der Widerstand abnimmt. Ein Aluminiumdraht, der durch Erhitzen seinen minimalen Widerstand erhalten hat, ändert diesen beim Ziehen nicht (MASING). Dementsprechend ändert auch ein harter Draht aus reinem Aluminium seinen Widerstand beim Erhitzen nicht (GUILLET).

Die Gleitung beim Aluminium und Kupfer unterscheidet sich dadurch, daß beim Kupfer die Gleitrichtung eine ganz bestimmte ist (Höhe der Oktaederebene), während beim Aluminium die Gleitrichtung lange nicht so streng eingehalten wird. Dementsprechend kann auch die Beanspruchung der Atome auf den Gleitebenen beim Kupfer eine viel größere sein, als beim Aluminium, und da die Änderung des Widerstandes beim Ziehen, in erster Linie auf eine Veränderung in den Atomen zurückzuführen ist, so wäre der Unterschied in der Änderung des elektrischen Widerstandes beim Ziehen fürs Kupfer und Aluminium verständlich.

Göttingen, Universität, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Januar 1928.

Messung der Kinetik, der Quantenwirkung und des Einflusses der Strahlungsintensität bei den Reaktionen zwischen Chromsäure und einigen organischen Säuren.

Von A. K. BHATTACHARYA und N. R. DHAR.¹⁾

In Untersuchungen aus diesem Laboratorium²⁾ sind Kinetik und Temperaturkoeffizienten verschiedener thermischer und photochemischer Reaktionen bestimmt worden. Wir haben gezeigt, daß die Regel von VON HALBAN und DHAR, wonach der Temperaturkoeffizient um so größer ist, je kleiner die Ordnung der Reaktion, allgemein angewendet werden kann. Es ist auch gezeigt worden, daß der Temperaturkoeffizient photochemischer Reaktionen nicht gleich 1 zu sein braucht, wie man bisher vermutete, und daß der Temperaturkoeffizient einer photochemischen Reaktion geringer ist als der der entsprechenden Dunkelreaktion.

Bei der Bestimmung der Quantenwirksamkeit verschiedener photochemischer Reaktionen sind wir zu dem Schluß gekommen, daß das EINSTEIN-STARK'sche photochemische Äquivalentgesetz gewöhnlich bei exothermen photochemischen Reaktionen nicht zutrifft.

In der vorliegenden Mitteilung teilen wir die Ergebnisse mit, die wir erhalten haben bei der Bestimmung der Ordnung und des Temperaturkoeffizienten der folgenden Reaktionen im Licht und im Dunkeln mit und ohne Zusatz von Mangansulfat:

1. Citronensäure und Chromsäure;
2. Weinsäure und Chromsäure;
3. Milchsäure und Chromsäure.

Die Quantenwirkung und der Einfluß einer Änderung der Intensität des einfallenden Lichts auf die Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen sind gleichfalls untersucht worden.

¹⁾ Aus dem Engl. Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

²⁾ *Journ. chem. Soc.* 111 (1917), 707; 123 (1923), 1856; *Z. anorg. u. allg. Chem.* 121 (1922), 156; 128 (1923), 212; 134 (1924), 171; *Z. Elektrochem.* 32 (1926), 586.

Die Geschwindigkeit der chemischen Umwandlung wurde verfolgt durch zeitweise jodometrische Bestimmung der vorhandenen Menge freier Chromsäure. Bei den photochemischen Reaktionen benutzte man die Sonne als Lichtquelle. Bei der Bestimmung der Reaktionsordnung kam OSTWALD's Isolationsverfahren zur Anwendung. Das Ergebnis einer typischen kinetischen Messung für jede Reaktion sowohl im Licht wie im Dunkeln ist mitgeteilt, während die Ergebnisse der weiteren Bestimmungen zusammengefaßt wurden.

A. Kinetische Messungen.

I. Citronensäure und Chromsäure.

Dunkelreaktion bei 30° C (6,75-n-Citronensäure und n/44,4-Chromsäure in gleichen Mengen)

t (in Minuten)	cm ³ Thiosulfat (für 5 cm ³ des Reaktionsgemisches)	k_1 (monomolekular)
5	6,8 cm ³	
35	6,5 „	0,000653
65	6,2 „	0,000668
100	5,95 „	0,000649
125	5,7 „	0,000638

Mittel: 0,000651

I. Dunkelreaktion.

Nr.	Reaktionsgemisch	Temp. in Grad	k_1 (mono- molekular)	Temp.- Koeffizient	Ordnung d. Reakt.
I	a) 6,75-n-Citronensäure + n/44,4-Chromsäure	30	0,000651	3,8	2,5
		40	0,00249	3,7	
		50	0,00936		
	b) 3,375-n-Citronensäure + n/44,4-Chromsäure	30	0,000221	3,69	
		40	0,000815	3,56	
		50	0,00290		
II	Mit Zusatz von MnSO ₄ . a) 6,75-n-Citronensäure + n/44,4-Chroms. + n/80-MnSO ₄	30	0,0152	2,54	1,5
		40	0,0386	2,1	
		50	0,0793		
	b) 3,375-n-Citronensäure + n/44,4-Chromsäure + n/80-MnSO ₄	30	0,0105	2,46	
		40	0,0258	2,3	
		50	0,0592		

Reaktion im Sonnenlicht bei 30° C (6,75-n-Citronensäure und n/44,4-Chromsäure in gleichen Mengen)

t (in Minuten)	cm ³ Thiosulfat (für 5 cm ³ des Reaktionsgemisches)	$k_{1/2}$ (halbmolekular)
5	3,3 cm ³	
15	2,55 „	0,0442
25	1,85 „	0,0457
36	1,25 „	0,0450
42	1,00 „	0,0441

Mittel: 0,0450

II. Reaktion im Sonnenlicht.

Nummer	Reaktionsgemisch	Temperatur in Grad	$k_{1/2}$ (halb- molekular)	Temperatur- koeffizient	Temperatur- koeffizient nach Abzug der Dunkel- geschw.	Ordnung der Reaktion
I	a) 6,75-n-Citronensäure + n/44,4-Chromsäure	30	0,0450	1,46	1,05	Bimole- kular
		40	0,0659	1,39		
		50	0,0915	.		
	b) 3,375-n-Citronensäure + n/44,4-Citronensäure	30	0,0166	1,33	1,07	
		40	0,0221	1,3		
		50	0,0288			
II	Mit Zusatz von MnSO_4 . a) 6,75-n-Citronensäure + n/44,4-Chroms. + n/80- MnSO_4	30	0,319	1,7	1,37	Mono- mole- kular
		40	0,530	1,64	1,3	
		50	0,871			
	b) 3,375-n-Citronensäure + n/44,4-Chromsäure + n/80- MnSO_4	30	0,208	1,7	1,4	
		40	0,351	1,6	1,27	
		50	0,545			

II. Weinsäure und Chromsäure.

Dunkelreaktion bei 30° C (n/5,07-Weinsäure und n/44,4-Chromsäure
in gleichen Mengen)

t (in Minuten)	cm^3 Thiosulfat (für 5 cm^3 des Reaktionsgemisches)	k_1 (monomolekular)
2	4,1 cm^3	
33	3,65 „	0,00163
64	3,25 „	0,00163
77	3,10 „	0,00162
100	2,85 „	0,00163

Mittel: 0,00163

III. Dunkelreaktion.

Nr.	Reaktionsgemisch	Temp. in Grad	k_1 (mono- molekular)	Temp.- Koeffizient	Ordnung d. Reakt.
I	a) n/5,07-Weinsäure + n/44,4-Chromsäure	30	0,00163	2,1	Trimole- kular
		40	0,00343	1,95	
		50	0,00670		
	b) n/10,14-Weinsäure + n/44,4-Chromsäure	30	0,000429	2,1	
		40	0,000905	1,94	
		50	0,00176		
II	Mit Zusatz von MnSO_4 . a) n/5,07-Weinsäure + n/44,4-Chroms. + n/80- MnSO_4	30	0,00116	2,37	2,5
		40	0,00275	2,28	
		50	0,00627		
	b) n/10,14-Weinsäure + n/44,4-Chromsäure + n/80- MnSO_4	30	0,000360	2,34	
		40	0,000844	2,3	
		50	0,00193		

Reaktion im Sonnenlicht bei 30° C		(n/5,07-Weinsäure und n/44,4-Chromsäure in gleichen Mengen)	
t (in Minuten)	cm ³ Thiosulfat (für 5 cm ³ des Reaktionsgemisches)	k_1 (monomolekular)	
5	3,8 cm ³		
15	3,25 "	0,00679	
25	2,8 "	0,00663	
35	2,4 "	0,00665	
45	2,05 "	0,00670	
		Mittel: 0,00669	

IV. Reaktion im Sonnenlicht.

Nummer	Reaktionsgemisch	Temperatur in Grad	k_1 (mono- molekular)	Temperatur- koeffizient	Temperatur- koeffizient nach Abzug der Dunkel- geschw.	Ordnung der Reaktion
I	a) n/5,07-Weinsäure + n/44,4-Chromsäure	30	0,00669			Bimole- kular
		40	0,0127	1,89	1,83	
		50	0,0226	1,78	1,71	
	b) n/10,14-Weinsäure + n/44,4-Chromsäure	30	0,00339			
		40	0,00630	1,85	1,82	
		50	0,0114	1,81	1,78	
II	Mit Zusatz von MnSO ₄ . a) n/5,07-Weinsäure + n/44,4-Chroms. + n/80-MnSO ₄	30	0,00518			Bimole- kular
		40	0,0113	2,18	2,12	
		50	0,0216	1,9	1,8	
	b) n/10,14-Weinsäure + n/44,4-Chromsäure + n/80-MnSO ₄	30	0,00222			
		40	0,00443	2	1,93	
		50	0,00870	1,96	1,9	

III. Milchsäure und Chromsäure.

Die Kinetik dieser Reaktion im Dunkeln ist von DEY und DHAR¹⁾ untersucht worden. Wir haben hier nochmals die Reaktionsgeschwindigkeit im Sonnenlicht und im Dunkeln ermittelt, um vergleichbare Werte zu haben. Die erzielten Ergebnisse sind die folgenden:

Reaktion im Sonnenlicht bei 30° C		(n/4,72-Milchsäure und n/44,4-Chromsäure in gleichen Mengen)	
t (in Minuten)	cm ³ Thiosulfat (für 5 cm ³ des Reaktionsgemisches)	k_1 (monomolekular)	
5	6,7 cm ³		
25	5,9 "	0,00276	
45	5,2 "	0,00275	
65	4,6 "	0,00272	
85	4,0 "	0,00280	
		Mittel: 0,00274	

¹⁾ Z. Elektrochem. 32 (1926), 586.

V. Dunkelreaktion.

Nr.	Reaktionsgemisch	Temp. in Grad	k_1 (mono- molekular)	Temp.- Koeffizient	Ordnung d. Reakt.	
	a) n/4,72-Milchsäure + n/44,4-Chromsäure	30 40 50	0,00177 0,00306 0,00477	1,73 1,56	Trimole- kular	
	b) n/9,44-Milchsäure + n/44,4-Chromsäure	30 40 50	0,000436 0,000723 0,00107	1,65 1,48		
	Mit Zusatz von MnSO_4 .		30	k_0 (null- molekular) 0,0414		
	a) n/2,36-Milchsäure + n/44,4-Chroms. + n/80- MnSO_4	40 50	0,0744 0,1265	1,8 1,7		Bimole- kular
	b) n/4,72-Milchsäure + n/44,4 Chromsäure + n/80- MnSO_4	30 40 50	0,0128 0,0217 0,0340	1,7 1,6		

VI. Reaktion im Sonnenlicht.

Nummer	Reaktionsgemisch	Temperatur in Grad	k_1 (mono- molekular)	Temperatur- koeffizient	Temperatur- koeffizient nach Abzug der Dunkel- geschw.	Ordnung der Reaktion	
I	a) n/4,72-Milchsäure + n/44,4-Chromsäure	30	0,00274			Trimole- kular	
		40	0,00455	1,66	1,53		
		50	0,00689	1,51	1,42		
	b) n/9,44-Milchsäure + n/44,4-Chromsäure	30	0,000720				
		40	0,00106	1,47	1,19		
		50	0,00145	1,37	1,15		
II	Mit Zusatz von MnSO_4 .		k_0 (null- molekular)			1,5	
		30	0,0641				
		40	0,108	1,68	1,5		
	a) n/2,36-Milchsäure + n/44,4-Chroms. + n/80- MnSO_4	50	0,169	1,56	1,22		
		b) n/4,72-Milchsäure + n/44,4-Chromsäure + n/80- MnSO_4	30	0,0269			
			40	0,0410	1,52		1,37
	50		0,0605	1,48	1,37		

Die Versuchsergebnisse bei den kinetischen Messungen und der Bestimmung der Temperaturkoeffizienten stimmen im allgemeinen überein mit den Folgerungen früherer Versuche; sie zeigen, daß Mangansulfat die Reaktionen merklich beschleunigt, und daß in allen Fällen — ausgenommen die Reaktion zwischen Weinsäure und Chromsäure — die Ordnung der Reaktion im Sonnenlicht in Gegen-

wart von Mangansulfat kleiner wird. Wenn die Reaktionsordnung sich verkleinert, so wächst der Temperaturkoeffizient. Diese Beziehung trifft zu für die Reaktionen zwischen Citronen- und Chromsäure im Licht, zwischen Wein- und Chromsäure im Dunkeln und zwischen Milch- und Chromsäure sowohl im Licht wie im Dunkeln. Diese Ergebnisse stützen die Regel von VON HALBAN und DHAR. Ein weiteres wichtiges Ergebnis ist, daß der Temperaturkoeffizient im Licht immer größer ausfällt, als die Einheit und kleiner als bei der entsprechenden Dunkelreaktion. Diese Beziehung ist selbst dann zu beobachten, wenn die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion aus der der Lichtreaktion abgeleitet wird. Diese veränderten Werte des Temperaturkoeffizienten sind in der fünften Spalte der vorstehenden Tabellen enthalten.

Die Reaktion zwischen Citronen- und Chromsäure verläuft im Dunkeln sehr langsam und hat einen ziemlich hohen Temperaturkoeffizienten, nämlich $k_{40^{\circ}} / k_{30^{\circ}} = 3,8$. Im Licht wird die Reaktion sehr beschleunigt und der aus der Lichtreaktion nach Abzug der thermischen Reaktion sich ergebende Temperaturkoeffizient hat den Wert 1,05. Das Licht, das als ausgesprochener Beschleuniger wirkt, ruft eine starke Erniedrigung des Temperaturkoeffizienten hervor.

B. Energetische Versuche.

Zur Bestimmung der Quantenwirkung (Zahl der reagierenden Molekeln für ein absorbiertes Quant) wurde ein Radiomikrometer nach Boys benutzt. Das Reaktionsgemisch befand sich in einer würfelförmigen Quarzzone mit ebenen Flächen, die in ein dicht schließendes Messinggefäß hineingestellt wurde, bei dem zwei gegenüberliegende Flächen offen waren. Um die Temperatur des Reaktionsgemisches konstant zu halten, ließ man Wasser aus einem Thermostaten durch das Messinggefäß laufen. Gegenüber der Stirnwand des Reaktionsgefäßes wurde eine Quarzlinse aufgestellt, auf die durch eine Öffnung in der Wand das von einem Heliostaten gelieferte Sonnenlicht auffiel. Hinter dem Reaktionsgefäß stellte man ein weiteres Quarzgefäß mit einer Lösung von Kupfersulfat auf, um die Wärmestraahlen zu absorbieren. Die auf das Radiomikrometer fallende Lichtmenge wurde durch zwei davorgestellte geschliffene Glasplatten beträchtlich geschwächt. Die Skala wurde kalibriert durch eine Normal-Hefnerlampe. Eine Energie von

1,02 erg für die Sekunde und 1 cm² rief eine Ablenkung von 1 mm hervor.

Die Messungen wurden ausgeführt bei 30, 40 und 50°. Ein typisches Resultat der Energiemessungen und die daran anknüpfende Berechnung der Quantenwirkung sind hier mitgeteilt. Die übrigen Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt.

3,375-n-Citronensäure und n/44,4-Chromsäure.

$$\lambda = 5000 \text{ \AA}.$$

Temperatur = 30° C	Ablenkung in cm		Differenz der Ab- lenkungen in cm
1. Destilliertes Wasser	{ 20 20	20	5
2. Reaktionsgemisch	{ 15 15	15	
Temperatur = 40° C			
1. Destilliertes Wasser	{ 22,2 22	22,1	3,85
2. Reaktionsgemisch	{ 18,5 18	18,25	
Temperatur = 50° C			
1. Destilliertes Wasser	{ 25 25	25	2,5
2. Reaktionsgemisch	{ 22,5 22,5	22,5	

Berechnungen.

Mit Benutzung der Hefnerlampe.

Die Energie, die in der Sekunde für 1 cm² 1 mm Ausschlag hervorruft, beträgt 1,02 erg.

Energie für ein Quant entsprechend $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ ist $3,93 \cdot 10^{-12}$ erg/sec.

Temperatur: 30° C; (Differenz der Ausschläge = 5 cm).

Absorption der Energie durch die Lösung = $50 \cdot 1,02 \text{ erg/sec cm}^2$.

Demnach ist die Zahl der in der Lösung absorbierten Quanten in der Sekunde für 1 cm²: $\frac{50 \cdot 1,02 \cdot 10^{12}}{3,93} = 1,3 \cdot 10^{13}$.

Innere Abmessungen des Gefäßes = (3 cm³).

In 55 Minuten beträgt die Änderung der Chromsäuremenge eine Abnahme von $1,5 \text{ cm}^3$ $n/64\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ für 5 cm^3 des Reaktionsgemisches.

(Bei der Dunkelreaktion werden $0,1 \text{ cm}^3$ $n/64\text{-Thiosulfat}$ verbraucht.)

Demnach ist die wahre photochemische Umsetzung $1,4 \text{ cm}^3$ $n/64\text{-Thiosulfat}$ äquivalent.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit der Chromsäuremolekeln pro Sekunde und Quadratzentimeter

$$= \frac{1,4 \cdot 6,06 \cdot 10^{23} \cdot 3}{55 \cdot 60 \cdot 1000 \cdot 64 \cdot 2 \cdot 5} = 1,19 \cdot 10^{15};$$

$$\text{demnach } \frac{\text{Zahl der zersetzten Molekeln}}{\text{Zahl der absorbierten Quanten}} = \frac{1,19 \cdot 10^{15}}{1,3 \cdot 10^{13}} = 91.$$

Nr.	Reaktionsgemisch	Temperatur in Grad	Quantenwirkung
I	3,375-n-Citronensäure und n/44,4-Chromsäure	30	91
		40	129
		50	159
II	6,75-n-Citronensäure und n/44,4-Chromsäure + n/80-MnSO ₄	30	932
		40	1467
		50	1824
III	n/10,14-Weinsäure und n/44,4-Chromsäure	30	76,4
		40	173
		50	520
IV	n/5,07-Weinsäure und n/44,4-Chromsäure + n/80-MnSO ₄	30	124
		40	208
		50	835
V	n/4,72-Milchsäure und n/44,4-Chromsäure	30	23,6
		40	32,12
		50	84,84
VI	n/2,36-Milchsäure und n/44,4-Chromsäure + n/80-MnSO ₄	30	62,42
		40	126,65
		50	186,04

Die angeführten Ergebnisse zeigen, daß bei den 6 untersuchten Reaktionen das photochemische Äquivalentgesetz von EINSTEIN-STARK nicht anwendbar ist. Für das absorbierte Lichtquant reagieren viele Molekeln. Ein anderer Punkt von Wichtigkeit ist, daß die Quantenwirkung mit Zunahme der Temperatur des reagierenden

Systems steigt. Die Quantenwirkung verschiedener Reaktionen ist in diesem Laboratorium bestimmt worden. Von den 20 untersuchten photochemischen Reaktionen waren bei 18 die Quantenwirkung viel größer als die Einheit. Die meisten der von uns untersuchten Reaktionen waren exotherm. Demnach sind wir der Meinung, daß EINSTEIN's photochemisches Äquivalentgesetz bei exothermen photochemischen Reaktionen nicht zutrifft.

In früheren Arbeiten¹⁾ haben wir gezeigt, daß die Ungültigkeit des EINSTEIN'schen Äquivalentgesetzes bei exothermen photochemischen Reaktionen erklärt werden kann aus dem Gesichtspunkt, daß bei diesen Reaktionen Ionen und Elektronen erzeugt werden, welche von den reagierenden Stoffen absorbiert werden und diese dabei aktivieren.

Aus unseren Messungen der Extinktionskoeffizienten der reagierenden Stoffe bei verschiedenen Temperaturen stellten wir fest, daß die Absorption des Lichtes vermehrt wird durch Temperatursteigerung des reagierenden Gemisches. Diese verstärkte Lichtabsorption bei erhöhter Temperatur ist wahrscheinlich die Ursache der verstärkten Quantenwirkung bei höherer Temperatur.

Es ist von Interesse festzustellen, daß die Quantenwirkung um so größer ist, je konzentrierter die Lösungen sind.

C. Einfluß der Intensitätsänderung auf die Geschwindigkeit der früher untersuchten Reaktionen.

Die experimentelle Anordnung war dieselbe wie früher bei den Energiemessungen. Die Intensität der einfallenden Strahlung wurde verändert durch eine Irisblende.

I. 6,75-n-Citronensäure und n/44,4-Chromsäure.

Durchmesser der Blendenöffnung = 2 cm.

t (in Minuten)	Thiosulfat in cm^3 für 3 cm^3 des Reaktionsgemisches	$k_{1/2}$ (halbmolekular)
0	4,1 cm^3	
10	3,7 „	0,0204
20	3,35 „	0,0195
30	3,0 „	0,0195
		Mittel: 0,0198
		Dunkelrk.: 0,0038
		Photochemische Rk.: 0,0160

¹⁾ Faraday Soc. Discussion, Oktober 1925; *Z. Elektrochem.* **32** (1926), 501; *Z. anorg. u. allg. Chem.* **159** (1926), 103.

Durchmesser der Blendenöffnung = 1,5 cm.

t (in Minuten)	Thiosulfat in cm^3	$k_{1/2}$
0	4,1 cm^3	
10	3,8 „	0,0150
20	3,5 „	0,0154
30	3,25 „	0,0149
		Mittel: 0,0151
		Dunkelrk.: 0,0038
		Lichtreaktion: 0,0113

Durchmesser der Blendenöffnung = 1 cm.

t (in Minuten)	Thiosulfat in cm^3	$k_{1/3}$
0	4,1 cm^3	
10	3,9 „	0,0100
20	3,7 „	0,0102
30	3,55 „	0,0094
		Mittel: 0,0099
		Dunkelrk.: 0,0038
		Lichtreaktion: 0,0061

I. Durchmesser der Blendenöffnung = 2 cm.

Fläche der Öffnung = 3,14 cm^2 .

II. Durchmesser der Blendenöffnung = 1,5 cm.

Fläche der Öffnung 1,77 cm^2 .

III. Durchmesser der Blendenöffnung 1 cm.

Fläche der Öffnung 0,785 cm^2 .

I. 6,75-n-Citronensäure und n/44,4-Chromsäure.

Quotient der Geschwindigkeiten (gefunden)	Für direkte Proportionalität der Intensitäten	Für Proportionalität mit der Quadratwurzel der Intensität
$\frac{\text{I}}{\text{II}} = \frac{160}{113} = 1,41$	$\frac{3,14}{1,77} = 1,77$	$\sqrt{1,77} = 1,33$
$\frac{\text{II}}{\text{III}} = \frac{113}{61} = 1,85$	$\frac{1,77}{0,785} = 2,25$	$\sqrt{2,25} = 1,5$
$\frac{\text{I}}{\text{III}} = \frac{160}{61} = 2,62$	$\frac{3,14}{0,785} = 4$	$\sqrt{4} = 2$

Demnach ist die Reaktion zwischen Citronen- und Chromsäure proportional der Quadratwurzel aus der Lichtintensität.

II. n/10,14-Weinsäure und n/44,4-Chromsäure.

$\frac{\text{I}}{\text{II}} = \frac{0,0014}{0,00101} = 1,38$	1,77	1,33
$\frac{\text{II}}{\text{III}} = \frac{0,00101}{0,000561} = 1,8$	2,25	1,5
$\frac{\text{I}}{\text{III}} = \frac{0,0014}{0,000561} = 2,5$	4	2

Die Reaktion zwischen Wein- und Chromsäure ist demnach proportional der Quadratwurzel aus der Intensität des Lichtes.

III. n/4,72-Milchsäure und n/44,4-Chromsäure.

$\frac{\text{I}}{\text{II}} = \frac{0,00068}{0,00032} = 2,1$	1,77	1,33
$\frac{\text{II}}{\text{III}} = \frac{0,00032}{0,00014} = 2,3$	2,25	1,5
$\frac{\text{I}}{\text{III}} = \frac{0,00068}{0,00014} = 4,85$	4	2

Die Reaktion zwischen Milchsäure und Chromsäure ist demnach direkt proportional der Lichtintensität.

IV. 3,375-n-Citronensäure und n/44,4-Chromsäure + n/80-MnSO₄.

$\frac{\text{I}}{\text{II}} = \frac{0,0813}{0,0510} = 1,6$	1,77	1,33
$\frac{\text{II}}{\text{III}} = \frac{0,0510}{0,0232} = 2,2$	2,25	1,5
$\frac{\text{I}}{\text{III}} = \frac{0,0813}{0,0232} = 3,5$	4	2

Demnach direkte Proportionalität zur Lichtintensität.

V. n/10,14-Weinsäure und n/44,4-Chromsäure + n/80-MnSO₄.

Geschwindigkeits- quotient (gefunden)	Für direkte Pro- portionalität mit der Intensität	Für Proportionalität mit der Quadratwurzel aus der Intensität
$\frac{\text{I}}{\text{II}} = \frac{0,000113}{0,00076} = 1,5$	1,77	1,33
$\frac{\text{II}}{\text{III}} = \frac{0,00076}{0,000371} = 2,05$	2,25	1,5
$\frac{\text{I}}{\text{III}} = \frac{0,00113}{0,000371} = 3,05$	4	2

Demnach direkt proportional der Intensität.

VI. n/4,72-Milchsäure und n/44,4-Chromsäure + n/80-MnSO₄.

$\frac{\text{I}}{\text{II}} = \frac{0,0043}{0,0023} = 1,87$	1,77	1,33
$\frac{\text{II}}{\text{III}} = \frac{0,0023}{0,0008} = 2,87$	2,25	1,5
$\frac{\text{I}}{\text{III}} = \frac{0,0043}{0,0008} = 5,3$	4	2

Demnach direkt proportional der Intensität.

Aus den mitgeteilten Ergebnissen folgt, daß die Reaktionen zwischen Weinsäure und Chromsäure, sowie zwischen Citronensäure und Chromsäure stärker lichtempfindlich sind als die Reaktion zwischen Milchsäure und Chromsäure. In einer früheren Arbeit

haben wir festgestellt, daß die Reaktionen, deren Geschwindigkeit sich mit der Quadratwurzel der Intensität des einfallenden Lichtes ändert, besonders stark ausgeprägten photochemischen Charakter besitzen. Es ist wahrscheinlich, daß so ausgesprochene photochemische Umwandlungen, wenn sie einmal durch Licht eingeleitet sind, durch die Beleuchtungsintensität nicht in demselben Maße beeinflußt werden wie diejenigen Reaktionen, welche nicht so lichtempfindlich sind.

Es ist von Interesse festzustellen, daß in Gegenwart des positiven Katalysators Mangansulfat die Geschwindigkeit der Reaktionen zwischen Citronensäure, Weinsäure und Milchsäure einerseits und Chromsäure andererseits der Intensität der einfallenden Strahlung proportional wird, obwohl bei Abwesenheit von Mangansulfat die Reaktionen zwischen Citronensäure und Chromsäure, sowie zwischen Weinsäure und Chromsäure der Quadratwurzel des einfallenden Lichtes proportional sind.

Zusammenfassung.

1. Die Ordnung der Reaktion zwischen Citronensäure und Chromsäure ist 2,5, und ihr Temperaturkoeffizient $k_{40^\circ}/k_{30^\circ} = 3,8$ im Dunkeln. Bei Belichtung scheint die Reaktion bimolekular zu sein, während $k_{40^\circ}/k_{30^\circ} = 1,05$ wird. Mit Mangansulfat hat die Reaktion die Ordnung 1,5 und $k_{40^\circ}/k_{30^\circ} = 2,5$ im Dunkeln; bei Belichtung ist die Reaktion monomolekular und $k_{40^\circ}/k_{30^\circ}$ wird 1,35.

2. Die Reaktion zwischen Weinsäure und Chromsäure ist trimolekular im Dunkeln mit $k_{40^\circ}/k_{30^\circ} = 2,1$; bei Belichtung wird die Reaktion bimolekular und $k_{40^\circ}/k_{30^\circ} = 1,82$. In Gegenwart von Mangansulfat hat die Dunkelreaktion die Ordnung 2,5 und $k_{40^\circ}/k_{30^\circ} = 2,35$; die Lichtreaktion ist bimolekular mit $k_{40^\circ}/k_{30^\circ} = 2$.

3. Die Dunkelreaktion zwischen Milchsäure und Chromsäure ist trimolekular mit $k_{40^\circ}/k_{30^\circ} = 1,7$. Auch die Lichtreaktion ist trimolekular mit $k_{40^\circ}/k_{30^\circ} = 1,4$. In Gegenwart von Mangansulfat ist die Dunkelreaktion bimolekular mit $k_{40^\circ}/k_{30^\circ} = 1,75$, während die Lichtreaktion die Ordnung 1,5 und $k_{40^\circ}/k_{30^\circ} = 1,4$ hat.

4. Die Energieumsätze aller dieser Lichtreaktionen sind bei 30° , 40° und 50° bestimmt worden. Die Ergebnisse zeigen, daß in allen Fällen für ein aufgenommenes Lichtquant viele Molekeln reagieren, so daß EINSTEIN'S photochemisches Äquivalentgesetz nirgends bei diesen exothermen Reaktionen zutrifft. Die Quantenwirkung steigt mit Zunahme der Konzentration und Temperatur des Gemisches.

5. Die Geschwindigkeit der Reaktionen zwischen Chrmsäure einerseits und Citronensäure und Weinsäure andererseits ist proportional der Quadratwurzel der einfallenden Strahlungsintensität. Andererseits sind die Geschwindigkeiten der Reaktionen zwischen Chrmsäure und Milchsäure mit oder ohne Zusatz von Mangansulfat, sowie von Chrmsäure und Citronensäure oder Chrmsäure und Weinsäure in Gegenwart von Mangansulfat direkt der Intensität der einfallenden Strahlung proportional.

Allahabad (Indien), Allahabad University, Chemical Laboratory.

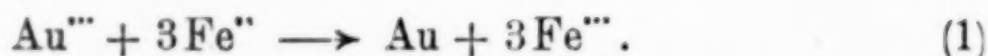
Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1927.

Die potentiometrische Bestimmung des Goldes.

Von ERICH MÜLLER und FRITZ WEISBROD.

Mit einer Figur im Text.

Wie wir früher zeigten¹⁾, läßt sich das Gold selbst in sehr geringer Menge sehr genau potentiometrisch mit Ferrosulfat in den wäßrigen Lösungen seiner Salze bestimmen. Zwecks Überführung des Metalls in die dreiwertige Stufe, setzt man demselben etwas Chlorwasser zu und erhält dann zwei Sprünge in der Titrations-Potentialkurve, den ersten nach Reduktion des Chlors, den zweiten nach Beendigung der Reaktion



Die zwischen zwei Sprüngen verbrauchten Kubikzentimeter Ferrosulfatlösung zeigen gemäß (1) das Gold an.

Hier sollen noch einige ergänzende Annahmen gemacht werden. Für die im folgenden zu beschreibenden Versuche wurden wieder benutzt: Goldchloridlösung etwa 0,01-molar, Ferrosulfatlösung etwa 0,2-molar. Der Goldlösung wurde etwas Chlorwasser zugesetzt. Temperatur 18—20°.

I. Einfluß der HCl-Konzentration.

Tabelle 1.

Stets 10 cm³ Goldlösung. Konz. der zugesetzten HCl = 12 n.

Vers. Nr.	Zusatz cm ³		1. Sprung zwischen ²⁾		2. Sprung zwischen		gef. mg Au	ber.
	HCl	H ₂ O	cm ³ Fe ⁺⁺	Millivolt	cm ³ Fe ⁺⁺	Millivolt		
1	0	50	5,52 u. 5,54	840 u. 740	20,42 u. 20,44	680 u. 600	19,37	19,37
2	1	50	6,10 „ 6,12	800 „ 660	21,10 „ 21,12	610 „ 590	19,36	19,37
3	3	47	5,48 „ 5,50	860 „ 630	20,60 „ 20,62	630 „ 616	19,37	19,37
4	5	45	3,85 „ 3,90	850 „ 660	19,00 „ 19,05	580 „ 560	19,47	19,37
5	20	30	5,15 „ 5,20	750 „ 620	nicht festzustellen			
6	40	10	5,75 „ 5,78	660 „ 580	„	„		

In Fig. 1 sind die Resultate der Versuche 1, 2, 3, 5 und 6 graphisch wiedergegeben. Die horizontalen Stücke vor dem ersten

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 156 (1926), 17.

²⁾ Millivolt gegen Normal-Elektrode Hg/HgCl₂, n-KCl. Zur Titration diente nicht bei allen Versuchen dieselbe Ferrosulfatlösung!

Sprung kommen dem Cl_2/Cl' -Potential zu. Mit steigender Cl' -Konzentration wird dasselbe immer negativer. Die Horizontale nach dem ersten Sprung entspricht dem $\text{Au}^{III}/\text{Au}$ -Potential. Auch sie wird mit steigender Cl' -Konzentration negativer, weil mehr und mehr das Au^{III} -Ion zur komplexen Aurichlorwasserstoffsäure gebunden und damit seine oxydierende Kraft verringert wird. Bei 40 ccm HCl -Zusatz ist infolgedessen ein Sprung zum $\text{Fe}^{II}/\text{Fe}^{III}$ -Potential kaum mehr erkenntlich. Aber schon bei 3 ccm HCl ist das Maximum des Richtungskoeffizienten stark verkleinert. Es folgt daraus, daß man nicht in stark salzsaurer Lösung titrieren soll.

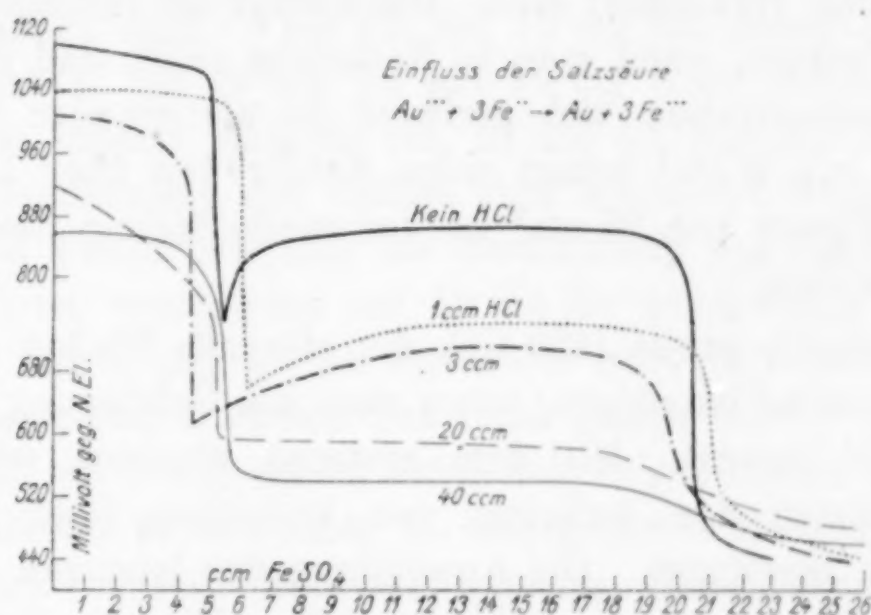
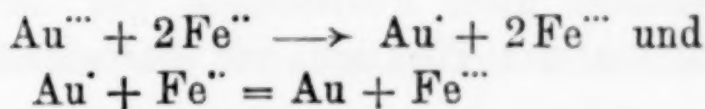
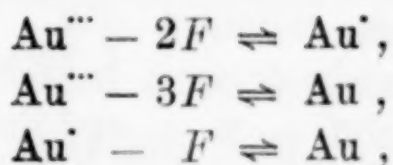


Fig. 1.

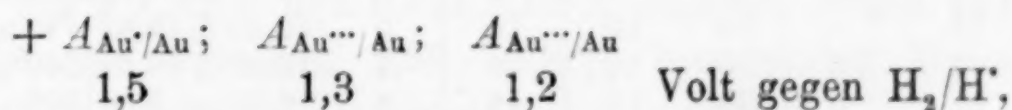
Daß übrigens nicht zwei der Beendigung der Reaktionen



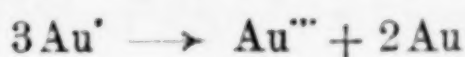
entsprechende Sprünge auftreten, beruht auf der Lage der Normalpotentiale der drei Vorgänge



welche die folgende ist



denn bei dieser Lage würde entstehendes Au^I nach



zerfallen.

II. Einfluß der Salpetersäure.

Tabelle 2.

Stets 10 cm³ Goldlösung. Konz. der HNO₃ = 2,0-molar.

Vers. Nr.	Zusatz cm ³		1. Sprung zwischen		2. Sprung zwischen		gef. mg Au	ber.
	HNO ₃	H ₂ O	cm ³ Fe ⁺⁺	Millivolt	cm ³ Fe ⁺⁺	Millivolt		
7	0	50	4,62 u. 4,64	920 u. 780	19,98 u. 20,60	680 u. 630	19,70	19,70
8	2	48	3,52 „ 3,54	930 „ 700	18,94 „ 18,96	670 „ 630	19,77	19,70
9	5	45	3,94 „ 3,96	940 „ 700	19,84 „ 19,06	670 „ 640	19,37	19,70

Die Gegenwart von HNO₃ legt die Kurve anfangs höher; der zweite Sprung verkleinert sich. Ihr Einfluß ist erheblich größer als der der Salzsäure, wenn man in Rechnung zieht, daß ihre hier verwendete Konzentration viel geringer ist als die der HCl. Schon ein Zusatz von 5 cm³ bringt einen Fehler von über 1% mit sich. Bei einem Zusatz von 25 cm³ ist der zweite Sprung überhaupt nicht mehr vorhanden.

Merkwürdigerweise läßt sich der störende Einfluß der Salpetersäure weitgehend beseitigen, wenn man der Goldlösung Kaliumsulfat und Alkohol zusetzt. Mit dem ersteren glaubten wir Störungen, die etwa durch das Auftreten von kolloidem Gold bedingt sein konnten, zu beseitigen. Die Anwendung des letzteren wurde durch die Mitteilung von ATANASCU¹⁾ veranlaßt. Wie die Tabelle 3 zeigt, führt nur die Gegenwart beider Stoffe zu befriedigenden Resultaten. Eine Deutung dafür vermögen wir indessen nicht zu geben.

Immerhin enthebt diese Feststellung von der Notwendigkeit, die Goldlösungen vor der Titration von Salpetersäure vollständig zu befreien.

Tabelle 3.

Konzentration der HNO₃ = 2,0-molar.

Vers. Nr.	Gold- lösung cm ³	Zusätze				2. Sprung zwischen		gef. mg Au	ber.
		H ₂ O cm ³	HNO ₃ cm ³	Alkoh. cm ³	K ₂ SO ₄ g	cm ³ Fe ⁺⁺	Millivolt		
10	5	50	0	0	0	11,10 u. 11,12	690 u. 580	9,805	9,805
11	5	50	10	0	0	nicht vorhanden		—	—
12	5	50	10	16	0	10,40 u. 10,42	710 u. 640	9,54	9,805
13	5	50	10	0	3	10,40 „ 10,42	660 „ 560	9,965	9,805
14	5	50	10	16	3	9,56 „ 9,58	608 „ 550	9,79	9,805
15	10	25	10	16	3	17,94 „ 17,96	600 „ 560	19,607	19,61
16	5	40	5	15	3	12,04 „ 12,06	660 „ 570	9,805	9,805
17	5	25	25	16	3	10,25 „ 10,27	600 „ 588	9,70	9,805

¹⁾ ATANASCU, Zbl. 1926, II, 1445.

Der Zusatz des Alkohols darf erst nach Stattfinden des ersten Sprunges erfolgen. Er muß frei von reduzierbaren Stoffen sein.

Auf den Verlauf der Titrations-Potentialkurve salpetersäurefreier Goldlösungen haben die genannten Zusätze keinen merklichen Einfluß.

III. Einfluß der Gegenwart anderer Metalle.

Kupfer, Quecksilber und Blei stören selbst bei hohen Konzentrationen die Goldbestimmung nicht, ebensowenig festes AgCl. Dagegen ist bei Gegenwart von Pd oder Pt die Goldbestimmung ohne weiteres nur dann möglich, wenn diese Metalle in sehr kleiner Menge vorhanden sind. 5 mg Pd auf 19 mg Au lassen noch keinen Einfluß erkennen, bei 26 mg Pd auf 19 mg Gold stellen sich aber die Potentiale äußerst langsam ein, so daß ein genaues Ablesen und damit eine Bestimmung des Goldes sehr erschwert wird. Bei Anwesenheit von Platin läßt sich die Bestimmung von Gold noch leidlich durchführen, wenn 9 mg auf 19 mg Au gegenwärtig ist. Steigt seine Menge auf 90 mg, so ist weder der erste (Cl_2) noch der zweite Sprung zu erkennen, trotzdem das Gold gefällt wird.

Auch hier wirkt nun wieder ein gleichzeitiger Zusatz von Kaliumsulfat und Alkohol in den unter II. angegebenen Mengen wenigstens bei Gegenwart von Palladium sehr günstig. Selbst wenn die Menge des Pd die des Au um das Dreifache übertrifft, wird dann das Gold genau gefunden. Bei Anwesenheit von Platin, $\text{Pt}:\text{Au} = 4:1$, nutzt auch jener Zusatz nichts.

IV. Titration der Goldlösung mit Titan-(3)-chlorid.

Die potentiometrische Titration des Goldes mit Titanchlorid wird von ZINTL und RAUCH¹⁾ beschrieben. Sie arbeiten bei 75° mit Lösungen, die 4—10% HCl enthalten und benutzen als Zusatzoxydants Kaliumbromat. Wir erhielten nach dieser Methode in konzentrierteren Goldlösungen gute Resultate, nicht aber in stark verdünnten. Bei der Bestimmung einer Lösung, die erhalten wurde durch Verdünnen von 5 cm³ m/100-AuCl₃ mit destilliertem Wasser auf 50 cm³ und die 8% HCl und etwas KBrO₃ enthielt, zeigte sich bei 15 Versuchen ein zwischen 1,83—6,8% betragender Mehrverbrauch, trotz peinlichstem Ausschlusses von Sauerstoff.

Da dieser Mehrverbrauch ein schwankender ist, so nutzte es auch nichts, die Titanlösung gegen Gold einzustellen.

¹⁾ Z. Elektrochem. 31 (1925), 492; Z. anorg. u. allg. Chem. 147 (1925), 256.

Der Grund für den Fehler liegt im Angriff der Platin-Indicatorelektrode durch das Zusatzoxydant $\text{KBrO}_3 + \text{HCl}$. Von dieser Angreifbarkeit kann man sich leicht überzeugen, wenn man eine 10% HCl enthaltene Kaliumbromatlösung mit SnCl_2 potentiometrisch an einer Platinelektrode bei 75° titriert. Nach der Reduktion des Bromates, also nach eingetretenem Sprung, färbt sich die Lösung bei weiterem SnCl_2 -Zusatz hell- bis braungelb.

Bei einem Versuch mit einer Indicatorelektrode aus Iridium betrug das gefundene Mehr an TiCl_3 nur 0,2%, bei einem mit Graphit verschwand er vollständig. Leider stellen sich am Graphit die Potentiale so langsam ein, daß er sich kaum zur praktischen Verwendung eignet.

Der durch das Sichlösen des Elektrodenmetalls bedingte Fehler hängt von der HCl-Konzentration und von der Menge des Bromates ab, ferner von der Zeit, die bis zur Erreichung des ersten Sprunges verstreicht, d. h. davon, ob man nach Zusatz des Oxydants mit dem Zufließenlassen der TiCl_3 -Lösung sofort beginnt oder nicht, und davon, ob man bis zum ersten Sprung schnell oder langsam titriert. Ferner tritt er bei kleinen Absolutmengen des zu bestimmenden Goldes erst merklich in Erscheinung. ZINTL und RAUCH geben einige Tropfen Bromatlösung „unter potentiometrischer Kontrolle“ zu, auf diese Weise also nie zu viel und darauf sind die guten Werte zurückzuführen, die sie auch bei kleinen Mengen Gold gewonnen haben.

Bei der Titration des Goldes mit Ferrosulfat treten derartige Komplikationen nicht auf, da bei gewöhnlicher Temperatur und in nicht stark saurer Lösung gearbeitet werden kann. Dasselbe gilt für Zinnchlorürlösungen, mit denen das Gold ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur potentiometrisch bestimmt werden kann.

Dresden, Institut für Elektrochemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Dezember 1927.

Elektrolytische Entzinnung von Kupferabfällen.

Von W. W. STENDER und A. A. IWANOFF.

Mit einer Figur im Text.

Verzinnte Kupferabfälle können nicht direkt für gewisse Zwecke umgeschmolzen werden; gewöhnlich werden sie zu Anoden gegossen und der Kupferraffination unterworfen. Die Verzinnung ist die hauptsächlichste Verunreinigung dieses, an sich reinen und einstmals aus Elektrolytkupfer hergestellten Materials (z. B. alte Kabel, Draht, Artillerie- und Marineausrüstungsstücke usw.).

Eine größere Partie solcher Abfälle veranlaßte uns Wege zu suchen, um die Abfälle vor dem Schmelzen zu entzinnen und so ihnen den ursprünglichen Wert des reinen Materials wiederzugeben.

In einem nicht unähnlichen Fall hatte einer von uns bereits früher mit Erfolg die Elektrolyse in salzsaurer Lösung angewendet¹⁾, und so wollten wir auch hier den salzsauren Elektrolyten erproben. Für die Weißblechentzinnung sind bereits früher²⁾ salzsaure Elektrolyten angewendet worden. Die Verfahren hatten alle den Übelstand, daß Eisen mit in Lösung ging und das Ausbringen des Zinnes erschwerte, und daß die entzinnten Eisenbleche sehr leicht rosteten. Bei Kupferabfällen verhält sich die Sache anders, wie aus dem folgenden ersichtlich.

Die Versuche wurden mit zwei verschiedenen Elektrolyten angestellt: 1. in Lösungen von Kochsalz und 2. in einer Lösung von Salzsäure.

1. Elektrolyse in Kochsalzlösungen.

Es wurden neutrale Lösungen von Kochsalz angewendet. Hierbei sollte der Übergang des Kupfers in Lösung verhütet werden. Als Anode wurde ein Stück verzinnter Kupferdraht von etwa 50 cm² Fläche angewendet, als Kathode wurde ein Eisenstück eingeschaltet. Hohe Stromdichten von über 250 A/m² ergaben bei den angewendeten Konzentrationen von 17%, 3,75% und 1,2% NaCl un-

¹⁾ W. W. STENDER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 159 (1926), 145—157.

²⁾ D. R. P. 35220; D. R. P. 15318; U. St. A. P. 660116 u. a.

günstige Resultate, weil die, sich nach der Entzinnung auf der Anode bildende, Cu_2Cl_2 -Schicht nicht genug fest anhaftete, leicht zu Boden fiel und sich dort mit dem eventuell gebildeten $\text{Sn}(\text{OH})_2$ vermischte. Bei einer Stromdichte von 50 A/m^2 und $1,2\%$ NaCl-Konzentration haftete das Cu_2Cl_2 fest an der Anode und trübte die Lösung nicht. Die Entzinnung dauerte etwa 4 Minuten. In der Nähe der Kathode wurde der Elektrolyt bald alkalisch und es mußte dafür gesorgt werden, daß dauernd, eine dem gebildeten Stannochlorid äquivalente Menge, Salzsäure der Lösung zugegeben wurde. Auf der Kathode ist nur Wasserstoffentladung zu bemerken. Die Spannungsverhältnisse, gemessen alle 10 Sekunden, gestalteten sich nach der folgenden Kurve:

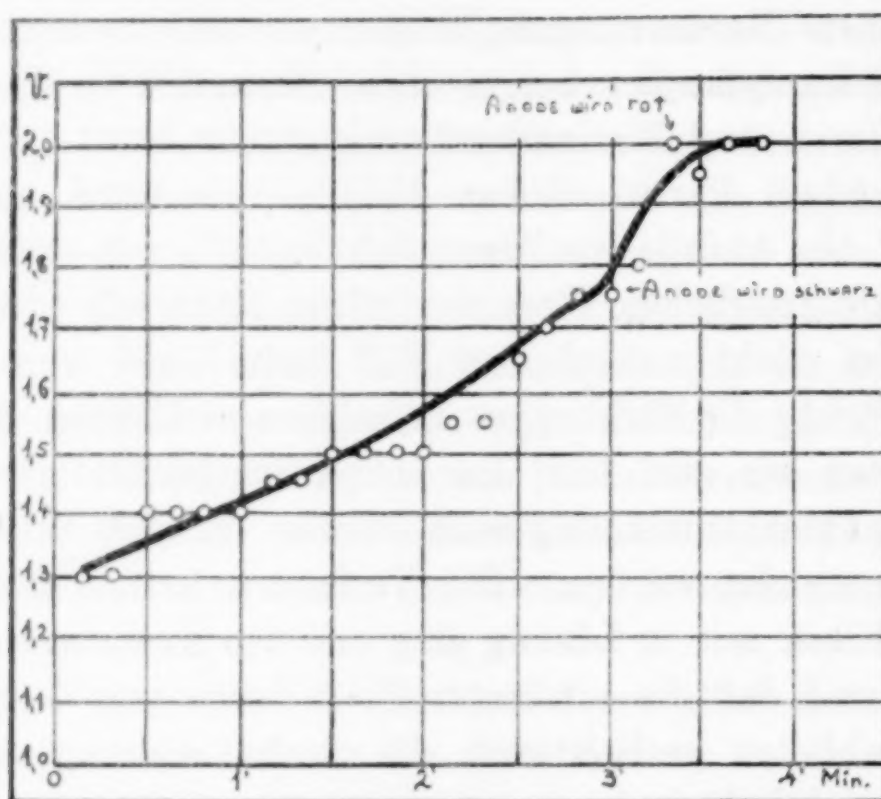


Fig. 1.

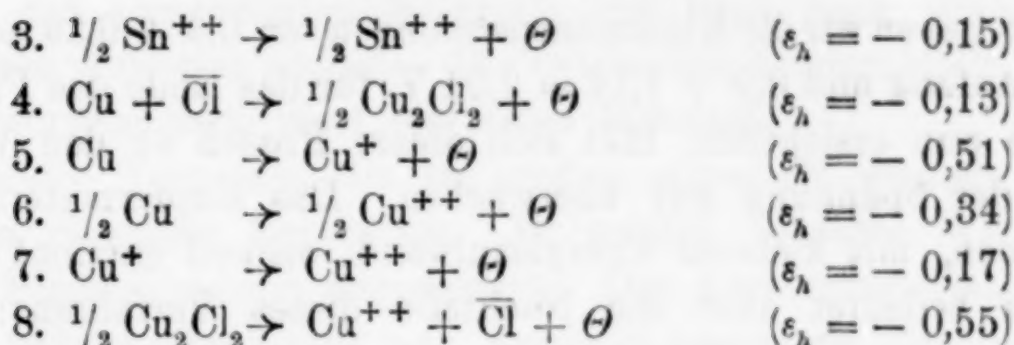
Wir bemerken auf der Kurve (Figur 1) zwei charakteristische Strecken: die erste Strecke — langsames Ansteigen der Kurve auf $0,45\text{—}0,50$ Volt. Die zweite Strecke — ein Sprung auf etwa $0,25$ Volt.

Einige Erklärungen über den Verlauf der Kurve können folgende Betrachtungen geben:

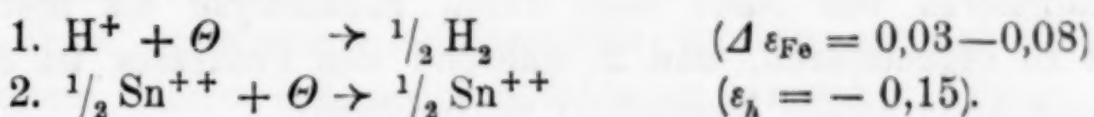
An den Elektroden sind folgende elektrochemischen Reaktionen möglich:

Auf der Anode:

1. $\frac{1}{2} \text{ Sn} \rightarrow \frac{1}{2} \text{ Sn}^{++} + \Theta$ ($\epsilon_h = + 0,10$)
2. $\frac{1}{4} \text{ Sn} \rightarrow \frac{1}{4} \text{ Sn}^{++} + \Theta$ ($\epsilon_h = - 0,05$)



Auf der Kathode:



Die Reaktionen, welche den anodischen: 1., 2., 4., 5., 6., 7. und 8. entsprechen, fallen weg, da auf der Kathode nur Wasserstoff ausgeschieden wird.

Die Konzentrationen von $\text{NaCl} = 1,2\%$, d. h. 0,2-n; im Anfang des Prozesses ist die Konzentration der OH^- -Ionen an der Kathode also (die Lösung ist neutral) gleich $\sqrt{k_w} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-14}} = 1,3 \cdot 10^{-7}$. Am Ende des Prozesses steigt die Konzentration der OH^- -Ionen in der an die Kathode grenzenden Schicht stark (z. B. bis 10-n); also ist für die Entladung des Wasserstoffs ein Potential notwendig, welches nach der Gleichung: $\varepsilon = 0 - \frac{RT}{F} \ln C + \Delta \varepsilon$ berechenbar ist.

So betragen die Elektrodenpotentiale an der Kathode:

am Anfang des Prozesses: $\varepsilon = 0 - 0,06 \lg 1,3 \cdot 10^{-7} + 0,08 = 0,49 \text{ V.}$

(am Ende des Prozesses: $\varepsilon = 0 - 0,06 \lg 1,7 \cdot 10^{-15} + 0,08 = 0,97 \text{ V.}$

Auf der Anode wird anfangs Zinn gelöst nach der Reaktion 1) $\varepsilon_h = +0,1$); zuletzt herrscht die Reaktion 4) $\text{Cu} + \bar{\text{Cl}} \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \Theta$; $\varepsilon_h = -0,13 + \frac{RT}{F} \ln 0,2 = -0,17 \text{ V.}$

Also ist die Summe der Elektrodenpotentiale:

für die erste Periode: $0,49 - 0,1 = 0,39 \text{ V.}$ und kann bei Anwachsen der OH^- -Ionen-Konzentration bis auf: $0,97 - 0,1 = 0,87 \text{ V.}$ steigen; für die zweite Periode: $0,97 + 0,17 = 1,14 \text{ V.}$

Hierdurch werden die charakteristischen Strecken der Figur 1 erklärt:

die Strecke 1 ein langsames Anwachsen um: $0,87 - 0,39 = 0,48 \text{ V.}$

„ „ 2 „ Sprung auf: $1,14 - 0,87 = 0,27 \text{ V.}$

Als eine fast unveränderliche Größe ist den obengenannten Potentialwerten der Spannungsverlust durch den OHM'schen Widerstand hinzuzufügen; dieser berechnet sich hier zu 0,9 Volt.

Also haben wir die Klemmenspannungen von $0,9 + 0,39 = 1,29$ V. für den Anfang und $0,9 + 1,14 = 2,04$ V. für das Ende des Prozesses.

Wie nun ersichtlich, läßt sich dieser Prozeß an den Veränderungen der Spannung gut überwachen. Das Kupfermaterial kann vollkommen, mit kleinem Energieaufwand, schnell entzinnt werden. Zweierlei bedeutet aber die Nachteile dieses Verfahrens: 1. das Zinnchlorür aus der Lösung ist recht umständlich durch Auskristallisieren von NaCl oder durch Elektrolyse als metallisches Zinn zu regenerieren, und 2. während des Prozesses ist dauernde Überwachung seiner Neutralität zu befolgen.

2. Elektrolyse in einer Lösung von Salzsäure.

Einfacher sollte sich der Prozeß in einer Lösung von Salzsäure gestalten. Um der Auflösung des, am Ende des Prozesses sich bildenden, Cu_2Cl_2 vorzubeugen, wurde eine niedrige Konzentration von 3% HCl gewählt. Als Anode diente ein gleiches Stück verzinnten Kupferdrahts, als Kathode ein Kupferblech. Die Stromdichte betrug 500 A/m^2 . Die Spannung auf den Klemmen der Wanne etwa 3 Volt, die Entzinnung dauerte 1,5–2 Minuten. Die der Messingelektrolyse¹⁾ analogen Spannungssprünge konnten hier nur in einzelnen Fällen beobachtet werden. Bei 1,5% HCl in der Lösung wurden die Spannungssprünge bei kleineren Stromdichten von $200\text{--}250 \text{ A/m}^2$ leicht bemerkbar. Die Anwendung höherer Salzsäuremengen hatte den Vorzug kleinerer Spannungen, deshalb führten wir unsere Versuche bei 3% HCl aus. Neben dem Wasserstoff wird schwammiges Kupfer auf der Kathode abgeschieden. Eine Versuchsreihe ergab folgende Verteilung des Zinns:

Angewendet	Erhalten
1. 500 g verzinnten Kupferdrahts enthielten 0,6% Sn, d. h. . . 3,0 g	1. Zinn in 200 cm^3 -Lösung mit 1,12% Sn, d. h. 2,24 g—75%
	2. Zinn in 5 g Kupferschwamm mit 9,9% Sn . . . 0,50 g—16,5%
	3. Verluste (weil kleiner Maßstab d. Versuches) . . 0,26 g—8,5%
Summe 3,0 g	Summe 3,0 g—100%

Bei der Verarbeitung von sehr armem (nur 0,6% Sn) Material werden also min. 75% Sn in Lösung gebracht; diese kann leicht bis auf etwa 3% Sn gesättigt werden, um dann eingedampft und auf Stannochlorid von Handelswert verarbeitet zu werden. Der auf der Kathode gebildete Kupferschwamm beträgt max. 1% von dem

¹⁾ l. c. S. 154–155.

Gewicht des verarbeiteten Materials und kann nach Umschmelzen als Bronze verwertet werden. Die entzinnnten Kupferabfälle erhalten ihren ursprünglichen Wert als reines Material.

Weitere Versuche, die im großen angestellt wurden, ergaben dieselben günstigen Ergebnisse. Es wurden hölzerne Wannen mit innerer Bleiauskleidung angewendet. Das Anodenmaterial, wenn es kleinere Stücke oder Draht war, wurde in besondere hölzerne Kästen geladen; größere Stücke wurden einzeln als Anoden auf Haken befestigt. Fette, schmutzige Kupferabfälle müssen vor der Elektrolyse in einer warmen schwachen Sodalösung gewaschen werden. Der Energieverbrauch schwankte von 0,01—0,04 KWSt. pro 1 kg verarbeitetes Material. Nach dem Entzinnen werden die Kupferabfälle mit Wasser abgespült.

Die elektrochemischen Reaktionen dieses Prozesses entsprechen denen in der Kochsalzlösung und der Messingelektrolyse.¹⁾

In der ersten Periode des Prozesses haben wir auf der Anode die Reaktion 1) $\frac{1}{2}\text{Sn} \rightarrow \frac{1}{2}\text{Sn}^{++} + \Theta(\epsilon_h = + 0,1 \text{ V.})$; in der zweiten Periode die Reaktion 3) $\text{Cu} + \overline{\text{Cl}} \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \Theta(\epsilon_h = - 0,13 \text{ V.})$; da die Konzentration der $\overline{\text{Cl}}$ in 3% $\text{HCl} = 0,82\text{-n}$ ist, berechnen wir hier $\epsilon_A = \epsilon_h - \frac{RT}{F} \ln 1/C$, d. h. $\epsilon_A = - 0,13 - 0,06 \lg 0,82 = 0,135 \text{ V.}$

Auf der Kathode wird in der ersten Periode nur Wasserstoff entladen; wenn wir seine Überspannung auf Kupfer für den niedrigsten Wert von 0,19 Volt annehmen, so berechnet sich sein Potential hier nach:

$$\epsilon_k = \epsilon_h - \frac{RT}{F} \ln C + \Delta\epsilon_{\text{Cu}}; \text{ d. h. } \epsilon_k = 0 - 0,06 \lg 0,82 + 0,19 = 0,2 \text{ V.}$$

In der zweiten Periode bilden sich auf der Kathode gleichzeitig H_2 , Cu und Sn; wir nehmen an, daß sich ihre Potentiale ausgleichen und dieselben 0,2 Volt ausmachen.

Der Spannungsverlust durch den OHM'schen Widerstand wird hier auf 2,3 Volt berechnet.

Die Summe der Elektrodenpotentiale + Spannungsverlust ergibt:

für die erste Periode $2,3 + 0,2 - 0,1 = 2,4 \text{ Volt}$,

„ „ zweite „ $2,3 + 0,2 + 0,135 = 2,635 \text{ Volt}$,

der Spannungssprung beträgt also bloß 0,24 Volt. Bei niedrigeren HCl -Konzentrationen wird er bedeutender, weil das Cu_2Cl_2 weniger löslich ist, dann treten die in der Messingelektrolyse beschriebenen Erscheinungen auf.

¹⁾ l. c. S. 152.

Zusammenfassung

1. Es wurden Versuche zur elektrolytischen Entzinnung von Kupferabfällen in salzsauren Lösungen beschrieben.

2. Der Prozeß in Kochsalzlösung von 1,2% NaCl bei Stromdichten von etwa 50 A/m² ermöglicht ein vollständiges Entzinnen und erlaubt den Prozeß nach den Veränderungen der Spannung zu überwachen. Die Regenerierung des Zinnes gestaltet sich hier schwierig.

3. Der Prozeß in einer 3%igen Salzsäurelösung erlaubt auch bei hohen Stromdichten bis zu 500 A/m² ein schnelles Entzinnen bei einem Energieaufwand von 0,01—0,04 KWSt. pro 1 kg zu entzinndes Material. Das Zinn wird min. auf 75% in Lösung gebracht und wird leicht zu handelsüblichem Stannochlorid verarbeitet. Max. 1% des angewendeten Materials wird als Kupferpulver auf der Kathode niedergeschlagen und auf Bronze verarbeitet. Die entzinnten Kupferabfälle bilden ein vorzüglich reines Material für die weitere Verarbeitung.

Leningrad, Staatliches Kupferwerk „*Krassny Wyborgex*“ vorm. Rosenkranz, August 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Dezember 1927.

Über das schwarze Nickeloxyd.

Antwort auf die Bemerkung der Herren M. Le Blanc und H. Sachse¹⁾ zu meiner Arbeit „Über Existenz und Darstellung einiger Oxyde der Platinmetalle, mit einem Anhang über amorphe Oxyde“²⁾.

Von GULBRAND LUNDE.

Die Herren LE BLANC und SACHSE schreiben, sie finden es „merkwürdig, daß ich von der durch ihre Arbeit erfolgten Richtigstellung der bisher in der Literatur verbreiteten irrigen Anschauungen keine Notiz genommen habe“.

Dazu ist zuerst zu bemerken, daß meine als Anhang gedruckten Ausführungen über amorphe Oxyde nur die ausführlichere Veröffentlichung einer bereits vor der Arbeit von LE BLANC und SACHSE erschienenen Arbeit darstellen.³⁾

Beim Durchlesen der Arbeit von LE BLANC und SACHSE⁴⁾ habe ich angenommen, daß sie diese erste Publikation nicht gekannt haben, ebensowenig die von CLARK, ASBURY und WICK, was sie in ihrer Bemerkung zu meiner Arbeit (l. c.) auch nicht bestritten haben.

Weiter ist zu bemerken, daß es auf einem Mißverständnis beruhen muß, wenn LE BLANC und SACHSE meinen, ich habe über das schwarze Nickeloxyd eine andere Ansicht als sie.

Das von mir untersuchte Ni_2O_3 wurde nach den älteren Literaturangaben dargestellt. „Das Röntgendiagramm zeigte stark die Linien des NiO .“ Damit ist gesagt, daß es sich jedenfalls nicht um eine kristallisierte Verbindung von der Zusammensetzung Ni_2O_3 handelte.

Ich betone ja auch in der Einleitung: „Die Röntgenuntersuchung der Verbindung bietet das beste Mittel zur Entscheidung, ob der Körper einheitlich ist, und somit, ob eine Verbindung in

¹⁾ M. LE BLANC und H. SACHSE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **168** (1927), 15.

²⁾ GULBRAND LUNDE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **163** (1927), 345.

³⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, T. BARTH und G. LUNDE, *Skifter utgitt av Det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo*, I (1925), Nr. 7, S. 36—37.

⁴⁾ M. LE BLANC und H. SACHSE, *Z. Elektrochem.* **32** (1926), 204.

kristallinem Zustande existiert, oder ob er vielleicht nur eine feste Lösung von zwei Verbindungen darstellt.

Es muß aber ausdrücklich betont werden, daß die Röntgenuntersuchung uns nur über das Auftreten eines bestimmten kristallisierten Körpers Aufschluß zu geben vermag, nicht aber über das Mengenverhältnis der kristallisierten zu den amorphen Körpern.“

Daß das von mir untersuchte Nickeloxydpräparat nicht die genaue Zusammensetzung Ni_2O_3 hatte, gebe ich ohne weiteres zu. Der Zweck unserer Untersuchung war aber, die Darstellung einer kristallisierten Verbindung Ni_2O_3 zu versuchen. Nach dem Ergebnis der Röntgenuntersuchung unseres Präparats hatte es deshalb für uns kein weiteres Interesse, die Reindarstellung eines Produktes von der genauen Zusammensetzung Ni_2O_3 zu versuchen.

LE BLANC und SACHSE haben ja durch ihre Arbeit ebenfalls den Beweis dafür geliefert, daß Nickeloxyde mit Sauerstoffgehalten zwischen NiO und NiO_2 aus NiO bestehen, mit der Beimischung von irgendeinem höheren Nickeloxyd in wechselnder Menge.

LE BLANC und SACHSE haben aber zweifellos recht, wenn sie den Beweis der Herren CLARK, ASBURY und WICK¹⁾ für die Existenz einer amorphen, wasserhaltigen Verbindung NiO_2 sehr schwach finden. Daß CLARK, ASBURY und WICK ohne weiteren Beweis ihre Produkte als wasserhaltige NiO_2 -Verbindungen auffassen, war mir entgangen. Die Existenz einer amorphen Verbindung $\text{NiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ist ja auch nach LE BLANC und SACHSE, die jetzt bei einer derartigen Verbindung Röntgeninterferenzen nachgewiesen haben²⁾, sehr unwahrscheinlich gemacht.

¹⁾ CLARK, ASBURY und WICK, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **47** (1925), 2661.

²⁾ M. LE BLANC und H. SACHSE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **168** (1927), 16.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Dezember 1927.

Über die Verwitterung des Natriumsulfits.

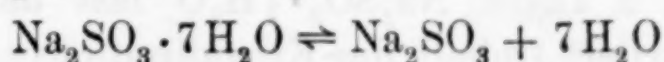
Von D. N. TARASSENKOW.

Mit 2 Figuren im Text.

Die Verwitterung des Natriumsulfits ist bis jetzt sehr wenig studiert worden, doch findet das Natriumsulfit eine große Anwendung sowohl in der Technik, als auch in der Laboratoriumspraxis, wo man mit der Erscheinung der Verwitterung des genannten Präparats oft zusammenstößt. In letzter Zeit wurde die Frage über die Verwitterung des Natriumsulfits an der Luft von den Herren HERBERT RECK¹⁾ und A. und L. LUMIÈRE und A. SEYEWETZ²⁾ bearbeitet.

Es ist selbstverständlich, wenn der Dampfdruck eines Kristallohydrats bei gegebener Temperatur größer ist als der Dampfdruck der umgebenen Atmosphäre, so gibt das Kristallohydrat sein Kristallisationswasser an die Luft ab bis zum Anhydrid oder bis zu einem niedrigeren Kristallohydrat (falls dieses existiert), dessen Dampfdruck geringer ist als der Dampfdruck der Atmosphäre.

Also um die Frage zu beantworten, unter welchen Bedingungen Natriumsulfit sein Kristallisationswasser verliert, ist unbedingt notwendig, den Dampfdruck des Systems:



zu kennen.

Die Bestimmung des Dampfdruckes läßt sich mit verschiedenen Methoden vornehmen, welche sich in zwei Gruppen teilen: 1. direkte, die in a) statische und b) dynamische zerfallen und 2. indirekte.

Bei unseren Untersuchungen bedienten wir uns der indirekten Methode, angegeben von VAN BEMMELEN³⁾, und der direkten mit Hilfe des Differentialmanometers.⁴⁾

¹⁾ H. RECK, *Pharm. Zentralhalle* 66 (1925), 3—4.

²⁾ A. et L. LUMIÈRE et A. SEYEWETZ, *La Revue France Photograph*, No. 167 (1926).

³⁾ *Z. anorg. Chem.* 13 (1886), 233.

⁴⁾ *Z. phys. Chem.* 15 (1887), 361; 7 (1891), 241; 64 (1908), 415; *Atti R. Acad. d. L.* [5], 20 (1911), 112; *Arch. neerland* 5 (1901), 295; *Journ. Am. Chem. Soc.* 45 (1923), 578.

Die Methode VAN BEMMELN besteht bekanntlich in der indirekten Bestimmung des Dampfdrucks des Kristallohydrats durch den Dampfdruck der Schwefelsäure, welcher im Gleichgewicht mit der Einwage des Salzes steht. Der Wasserinhalt in der Salzeinwage wird mit der Analyse bestimmt. Der Dampfdruck für die Auflösung der Schwefelsäure in den Grenzen 24 bis 84% bei der Temperatur +5 bis +35° C ist genau von REGNAULT und in den Grenzen von 44 bis 82% bei der Temperatur +10 bis +95° C von SOREL¹⁾ bestimmt. Für Konzentrationen, die nicht in den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN verzeichnet sind, bestimmten wir den Dampfdruck mit Hilfe der Interpolation.

Experimenteller Teil.

I. Die Bestimmung des Dampfdruckes mit der indirekten Methode.

Die Bestimmung wurde mit Hilfe der Entwässerung und Wiederwässerung durchgeführt. Die Einwage des Natriumsulfits wurde für diesen Zweck in tarierten Gläschen mit angeschliffenem Deckel über Schwefelsäure verschiedener Konzentration bei Zimmertemperatur im Exsiccator gehalten.

Für die Versuche war ein Präparat mit dem Inhalt $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 99,83\%$ vorbereitet.

Unten sind die Versuchsergebnisse der Entwässerung und Wiederwässerung des Natriumsulfits angegeben.

Aus den Tabellen ersieht man, daß über der Schwefelsäure von der Konzentration 80,05% ($p = 0,2$ mm) die Entwässerung schnell eintritt und nach 2 Tagen $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ fast das ganze Kristallisationswasser verliert (Inhalt des Kristallisationswassers in Prozent ist = 50,01%). Über der Säure mit einer Konzentration von 47,15% ($p = 5,45$ mm) entwässert sich $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nach 6 Tagen. Über schwächeren Säuren erfolgt die Entwässerung noch langsamer.

Ferner sieht man, daß $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ das Kristallisationswasser über der Säure abgibt, deren Konzentration 31,11% ist. Das entwässerte Natriumsulfit beginnt sich wieder zu wässern über der Säure mit der Konzentration von 32,54%. Wenn man die Durchschnittszahl von zwei Konzentrationen nimmt, so findet man, daß der Dampfdruck $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bei Zimmertemperatur dem Dampfdruck der Schwefelsäure entspricht bei einer Konzentration von 31,82%. Der Dampfdruck dieser Schwefelsäure ist bei 15° C =

¹⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen (1912), 437—428.

9,3 mm. Also wenn der Dampfdruck der Atmosphäre bei 15° C weniger als 9,3 mm ist, so gibt Natriumsulfit sein Kristallisationswasser ab, und umgekehrt, bei größerer Feuchtigkeit wird es beständig und zieht sogar das Wasser an sich. (Siehe Tabelle 1.)

1. Die Entwässerung $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

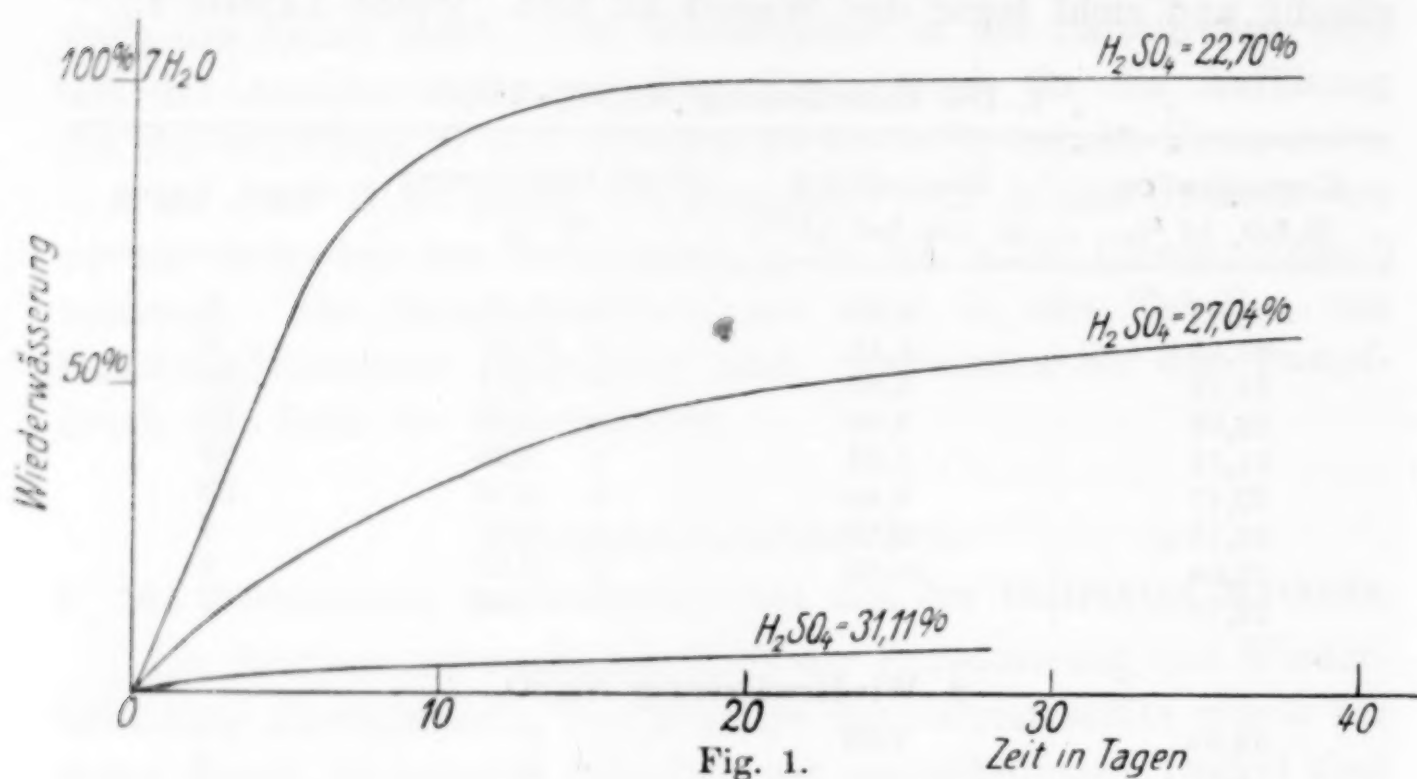
Konzentration H_2SO_4 in %	Dampfdruck in mm bei 15° C	Gewichtsänderung in %	Nach Tagen
80,05	0,20	— 49,58	2
47,15	5,45	— 49,23	6
34,18	8,80	— 17,01	23
32,99	9,00	— 5,85	25
31,11	9,35	— 1,26	28
30,47	9,45	+ 0,18	28
29,15	9,70	+ 0,47	7
27,04	10,05	+ 0,53	7
22,70	—	+ 0,62	7

2. Wiederwässerung Na_2SO_3 .

32,99	9,00	0	1
—	—	0	6
—	—	0	7
32,54	9,2	0	1
—	—	0	3
—	—	+ 0,29	7
31,11	9,70	+ 0,40	1
—	—	+ 0,55	3
—	—	+ 3,92	7
—	—	+ 7,33	28
27,04	10,05	+ 13,45	3
—	—	+ 16,55	4
—	—	+ 22,20	5
—	—	+ 31,37	10
—	—	+ 37,29	13
—	—	+ 46,57	17
—	—	+ 57,93	38
22,70	(?)	+ 39,58	3
—	—	+ 42,62	4
—	—	+ 61,04	5
—	—	+ 86,45	10
—	—	+ 95,08	13
—	—	+ 98,57	17
—	—	+ 100,73	27
—	—	+ 101,46	38
—	—	+ 101,74	41
—	—	+ 101,98	45
—	—	+ 102,58	52
—	—	+ 103,58	66

Auf der Figur 1 ist die Entwicklung der Wiederwässerung mit der Zeit bei verschiedenen Konzentrationen der Schwefelsäure dargestellt. Die Zeit, im Laufe welcher die Wiederwässerung stattfand, ist hier auf der Abszissenachse dargestellt, und die Menge des

aufgenommenen Wassers in Prozent zu der genommenen Einwage Na_2SO_3 auf der Ordinatenachse. Wie man auf dieser Figur sieht, erfolgt die Wiederwässerung schneller bei schwächeren Säuren, d. h.



unter größerem Dampfdruck der umgebenden Luft. Und über Schwefelsäure von der Konzentration 22,70 % wiederwässert sich Na_2SO_3 fast nach 2 Wochen bis $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

II. Die Bestimmung des Dampfdruckes mit der direkten Methode.

Den Angaben von H. RECK und unseren Versuchen gemäß findet mit dem Verlieren des Kristallisationswassers in der Luft eine langsame Oxydation des Natriumsulfits zu Natriumsulfat statt (in offener Luft bei Zimmertemperatur geschieht sie bedeutend langsamer als das Verlieren des Kristallisationswassers). Um einerseits die Oxydation des Natriumsulfits zu vermeiden und andererseits die genauen Daten des Dampfdruckes in Abhängigkeit von der Temperatur zu erhalten, benutzten wir die direkte Methode der Bestimmung mit dem Tensimeter, in welchem man mit Hilfe der Quecksilberpumpe eine Luftverdünnung bis zu 0,005 mm erreicht. Die Bestimmung des Dampfdruckes wurde von 0° bis 70° C im Tensimeter mit einer Genauigkeit bis 0,1° der Temperaturregulierung durchgeführt. Die zwei gegenseitigen Wände des Thermostaten hatten mit Glasscheiben versehene senkrechte Durchschnitte, durch welche man mit dem Kathetometer die Messung des Quecksilberfadens vornahm, der bei der gegebenen Temperatur den Dampfdruck der Dissoziation ausdrückt.

Bei 0° wurde infolge des unbedeutenden Druckes und zum Zwecke der Genauigkeit der Messung Paraffinöl anstatt des Quecksilbers angewendet. Der Zahlenbefund ist auf Grund von zwei tensimetrischen Bestimmungen festgestellt, die sich voneinander bei der hohen Temperatur ($50-70^{\circ}$) nicht mehr als um 2 mm unterscheiden.

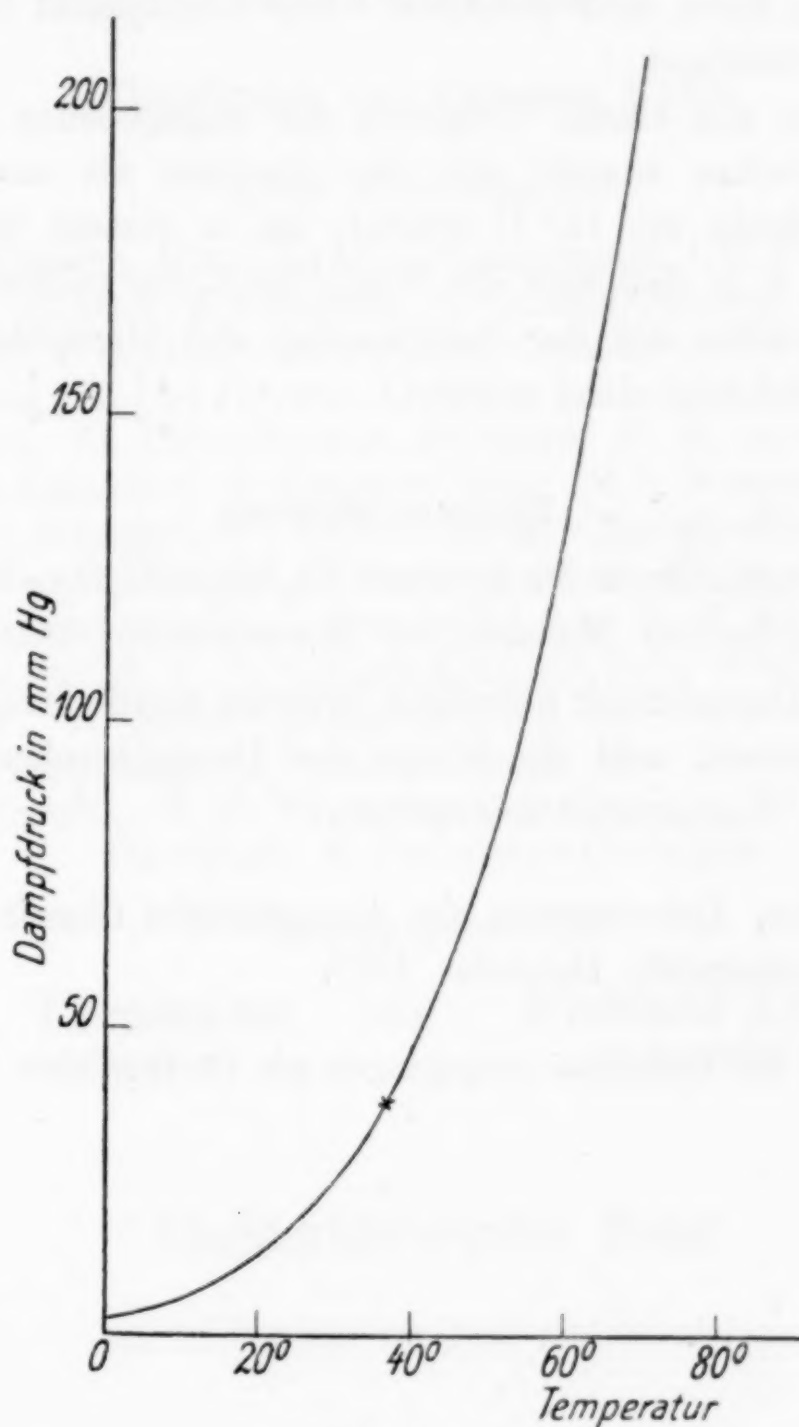


Fig. 2.

Der Zahlenbefund des Dampfdruckes der Systeme und die graphische Darstellung sind in Fig. 2 angegeben.

t°	$P = \text{mm Hg}$	t°	$P = \text{mm Hg}$
0	2,3	40	47
20	12,8	50	82
30	25	60	132
37	37	70	209

Da die Temperatur von 37° der Umwandlungspunkt des wasserhaltigen Sulfits in das wasserfreie ist, so bezieht sich die Kurve des Dampfdruckes bei höheren Temperaturen als 37° auf die gesättigte Lösung des wasserfreien Salzes im Wasser (siehe Fig. 2). Auf der Fig. 2 ist der Knick der Kurve infolge der unbedeutenden Änderung der Richtung nicht sehr merkbar. Der Knickpunkt ist deshalb mit einem X verzeichnet.

Wie man aus einem Vergleich der angegebenen Bestimmungen des Dampfdruckes sowohl mit der direkten als auch mit der indirekten Methode bei 15°C ersieht, ist in diesem und jenem Fall $p = 9,3\text{ mm}$, d. h. daß sich die Möglichkeit der teilweisen Oxydation des Natriumsulfits bei der Bestimmung des Dampfdruckes mit der indirekten Methode nicht erweist.

Zusammenfassung.

1. Der Dampfdruck des Systems $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ wurde mit indirekter Methode bei Zimmertemperatur bestimmt.

2. Der Dampfdruck desselben Systems wurde ferner mit direkter Methode bestimmt und die Kurve des Dampfdruckes in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben.

Moskau, Laboratorium der Anorganischen Chemie der I-sten Moskauer Staatsuniversität, Dezember 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Dezember 1927.

.
s
e
r
g
t

n
-
l
n
r